

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LARA DE LIMA LANGE

QUIMIOESTRATIGRAFIA E SEDIMENTOLOGIA DOS METADOLOMITOS DA
FORMAÇÃO CAPIRU NA REGIÃO DE COLOMBO - PR: IMPLICAÇÕES
TECTONOESTRATIGRÁFICAS



CURITIBA

2018

LARA DE LIMA LANGE

QUIMIOESTRATIGRAFIA E SEDIMENTOLOGIA DOS METADOLOMITOS DA
FORMAÇÃO CAPIRU NA REGIÃO DE COLOMBO - PR: IMPLICAÇÕES
TECTONOESTRATIGRÁFICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Geologia. Setor de Ciências da Terra da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Geologia Exploratória

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Fadel Cury
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Anelize M. Bahniuk Rumbelsperger

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

L274q

Lange, Lara de Lima

Químioestratigrafia e sedimentologia dos metadolomitos da formação capiru na região de Colombo - PR: implicações tectonoestratigráficas / Lara de Lima Lange. – Curitiba, 2018. 155 p.; il. color.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geologia, 2018.

Orientador: Leonardo Fadel Cury.

Coorientadora: Anelize M. Bahniuk Rumbelsperger.

1. Microbialitos. 2. Neoproterozoico. 3. Paleoambiente. 4. Termometria de isótopos aglutinados. I. Universidade Federal do Paraná. II. Cury, Leonardo Fadel. III. Rumbelsperger, Anelize M. Bahniuk. IV. Título.

CDD: 551



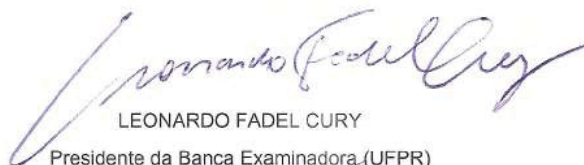
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS DA TERRA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO GEOLOGIA

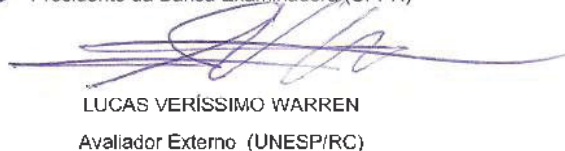
TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em GEOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **LARA DE LIMA LANGE** intitulada: **QUIMIOESTRATIGRAFIA DOS METADOLOMITOS DA FORMAÇÃO CAPIRU NA REGIÃO DE COLOMBO - PR: IMPLICAÇÕES**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Abril de 2018.


LEONARDO FADEL CURY
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

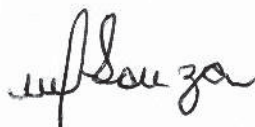

LUCAS VERÍSSIMO WARREN
Avaliador Externo (UNESP/RC)


CRISTINA SILVEIRA VEGA
Avaliador Interno (UFPR)

DECLARAÇÃO

Declaramos para os devidos fins que **Lara de Lima Lange** realizou sua defesa de dissertação intitulada “*Químioestratigrafia dos metadolomitos da formação Capiu na região de Colombo – PR: implicações*” em 27 de abril de 2018, no Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Paraná, área Geologia Exploratória, nível Mestrado, e que por sugestão da banca examinadora, o título foi alterado para “*Químioestratigrafia e sedimentologia dos metadolomitos da formação Capiu na região de Colombo – PR: implicações tectonoestratigráficas*”.

Curitiba, 06 de setembro de 2018



Maria Cristina de Souza
Coordenadora do Programa
Pós-Graduação em Geologia

AGRADECIMENTOS

Este trabalho reúne mais de três anos dedicados ao estudo da Formação Capiru. Destes, dois foram muito desafiadores e voltados ao entendimento da sucessão microbiana da referida unidade. Ao longo deste período diversas pessoas auxiliaram, direta ou indiretamente, neste estudo. Exprimo aqui então meus agradecimentos.

Ao Prof. Dr. Leonardo Fadel Cury, orientador deste trabalho, por abrir as portas para um mundo novo dentro da geociência, por todas as oportunidades oferecidas e pelas discussões, que muitas vezes nos faziam extrapolar o horário, mas principalmente pela confiança depositada na liberdade de fazer o meu trabalho;

A Prof. Dra. Anelize Manuela Bahniuk, co-orientadora deste trabalho, cuja paixão e dedicação em estudar carbonatos e micróbios são inspiradoras. Obrigada por toda paciência em me ensinar a enxergar essas rochas e conseguir entender a beleza e o significado por trás delas;

Aos Drs. Ricardo Jahnert e Almério Barros França, por lerem, revisarem, discutirem e irem ao campo comigo. Sua ajuda, apoio e experiência são inestimáveis;

Ao Prof. Dr. Lucas Verrísimo Warren e a Prof. Dra. Cristina Silveira Vega por corrigirem e aceitarem serem banca deste trabalho, vocês enriqueceram esse trabalho com as com inúmeras sugestões feitas;

Ao LAMIR – Laboratório de Análise de Minerais e Rochas, pela disposição do espaço, recursos e equipamentos, mas principalmente pela oportunidade de convívio com todo paciente e disposto corpo de funcionários, Adri, Ursula, Thiago, Rodrigo, Roberto, Ivan, Marcelo, Fran, Secchi, Lizi, Keiji, Douglas, Zito, Joyce, Flávia, Flávio e Alexandre, proporcionando discussões, muitos cafézinhos, risadas e a formação de grandes amizades;

Ao Departamento de Geologia da UFPR e Programa de Pós Graduação em Geologia da UFPR, por disponibilizar sua infraestrutura, apoio técnico e acadêmico. Um agradecimento especial ao Secretário do Programa de Pós-Graduação em Geologia, Kazu, por sempre estar disposto a ajudar e sempre solucionar os problemas de forma mais simples;

Ao Prof. Dr. John Eiler, por me receber no *California Institute of Technology* (Caltech), disponibilizar toda a infraestrutura do seu laboratório, seus orientados e me ajudar com as interpretações dos dados;

À Capes/CNPq por fomentar a bolsa de estudo e aos Projetos Capiru e Microbial, por possibilitar e financiar esse trabalho e todas as análises e atividades envolvidas no mesmo;

À toda sociedade, que contribui para a existência e manutenção da Universidade Federal do Paraná e do Programa de Pós Graduação em Geologia. Nos tempos nebulosos em que vivemos, poder usufruir da educação pública de qualidade é um privilégio, espero retribuir todo o investimento feito em mim e mostrar que esse investimento só agrega qualidade científica e desenvolvimento tecnológico ao nosso País;

Um agradecimento especial para todas as minhas professoras, que desde sempre servem de inspiração como mulheres, acadêmicas, cientistas e batalhadoras,

dentro e fora da geociência. Espero que o um dia eu seja para alguém o que vocês foram e são para mim;

Aos meus maiores exemplos na vida, Maria de Lourdes Ribas Lange (dona Lu) e Rudolf Bruno Lange, O Professor Lange (*in memoriam*), meus avós, exemplo de pesquisadores, cientistas, apaixonados pela vida e pela natureza, mas muito mais que isso, exemplos do significado do amor, dedicação e respeito ao próximo. Eu admiro a família que vocês construíram e todo o trabalho que desenvolveram ao longo de uma vida de juntos, sendo a inspiração e aspiração para o meu futuro. É um privilégio ser neta de vocês! E a dona Miroca aqui sente muito sua falta!

Aos meus amigos queridos e colegas de LAMIR: Bruno Titon (Tits), Isis Armstrong, Pamella Caron (Pamis), Giovana Rebelo, Aurora Garcia, Ben Hur (Ben 10), Jéssica Ferreira (Je), Velela Astarte, Larissa Santos (Lari), Guilherme Fedalto (Zito), Renato Leandro (Renatão) e Alexandre Castro, que aguentaram todo o meu drama nesses anos juntos, os áudios enormes e muitas vezes desnecessários, que nunca me disseram não quando pedi ajuda, mesmo quando estavam atolados de coisas para fazer. Mas quero agradecer principalmente pelo dia-a-dia juntos, pelas conversas jogadas fora, pelas risadas, pelos cafézinhos (ainda mais quando era no nosso *lounge*), por todo companheirismo e amizade. Vou levá-los sempre comigo!

Aos amigos queridos Hely Branco e Mateus Lima (Tropeço), que estiveram comigo durante todo esse período, me ajudando na coleta de amostras, que sem vocês seria impossível, nas discussões geológicas intermináveis e por todo apoio durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao amigo dinamarquês, Jonas Milner, que teve paciência para corrigir os trechos em inglês da dissertação, e ao invés de reclamar pelo trabalho não remunerado, diz ter aprendido coisas novas! Mange tak!

À aqueles todos outros amigos que fazem dos meus dias mais divertidos, meus finais de semanas com mais vida e minhas risadas mais gostosas. A vida sem vocês seria muito mais sem graça.

À Nami Kitchen, Uri Ryb, Camilo Ponton, Hao Xie, Nivedita Thiagarajan e Max Lloyd, por me ajudarem durante minha estadia na Caltech, com a paciência de entender meu inglês durante momentos de nervosismo, por estarem dispostos a me ajudar até nas manhãs de domingo, pelas discussões e explicações sobre cálculos, equipamentos, programas e técnicas. Mas principalmente por serem super receptivos e fazerem da minha estadia lá mais gostosa e reconfortante.

Ao Ronaldão, dona Mari, Ivanzinho, Paola, Pá, Pedro, Naná, Taranta por serem a melhor e mais bagunçada família que poderia ter. Vocês são aqueles que eu sei que posso contar sempre, em qualquer situação. Para aqueles que me viram crescer e estão comigo desde sempre e àqueles que me acolheram de braços abertos sem pedir nada em troca, meu muito obrigada pela paciência, apoio, torcida e compreensão, principalmente durante os estresses e ausências;

E a você, meu T.T., todo apoio, por ser meu estagiário, laminador, coletor de amostras, motorista, ilustrador e corretor, mas também por ser meu porto seguro, minha calma, meu descarrego e meu maior incentivador. Obrigada por acreditar mais em mim do que eu mesma, obrigada por fazer de mim uma pessoa cada vez melhor. Obrigada por todo amor, respeito e dedicação, que nós sigamos nos incentivando, amadurecendo e crescendo, sempre juntos!

*"We are all connected; To each other, biologically.
To the earth, chemically. To the rest of the universe atomically."*

Neil deGrasse Tyson

RESUMO

A Formação Capiiru, formada por sucessões metassedimentares de rochas carbonáticas e siliciclásticas, compõe a cobertura supracrustal do Terreno Curitiba, inserido no contexto das colisões neoproterozóicas do Cinturão Orogenético Ribeira Sul. Nas rochas da Formação Capiiru a deformação e o metamorfismo são heterogeneamente desenvolvidos, caracterizados por faixas com paragêneses minerais incompletas da fácies xisto-verde, zona da clorita, dispostas tectonicamente ao lado de faixas com estruturas reliquias que indicam sedimentação em ambiente marinho raso. Na região de Morro Grande, Colombo, afloram de modo contínuo aproximadamente 150 metros de metadolomitos com registro sedimentar preservado, representados em perfil estratigráfico na escala 1:500 e detalhados na escala 1:50. A assembleia mineral, caracterizada por DRX, petrografia e MEV-EDS, é composta por dolomita, subordinadamente por quartzo e traços de ilita, grafita e zircão. Nestas rochas são reconhecidas fácies preservadas, caracterizadas pelas morfoestruturas: (1) laminadas (plano-paralelas, descontínuas e crenuladas - esteiras microbianas); (2) estromatólitos (colunares homogêneos, *club-shaped*, *conophyton*, pseudocolunares, bifurcados paralelos, bifurcados divergentes e *delicate branching stromatolite*); (3) trombólito (grumoso); (4) *flat pebble conglomerate*. A associação de fácies sugere um mar raso com tendência progradacional, com ciclos internos de menor ordem. Ocorrem fácies com feições de deformação, caracterizadas pelos aspectos: maciço, venulado e brechado. O perfil quimioestratigráfico dos metadolomitos da Formação Capiiru pode ser subdividido em dois grandes intervalos. O primeiro, na base, sem indicar um *trend* isotópico específico, reflete assinaturas pós deposicionais associadas à venulações e recristalizações. O segundo intervalo, por sua vez, está associado exclusivamente a fácies microbiais, com assinatura mais uniforme e valores depletados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, com leve enriquecimento a partir da mudança de ambiente de intermaré à supramaré (-1,32 a -0,81‰ $\delta^{13}\text{C}$ e -8,17 a -6,25‰ $\delta^{18}\text{O}$) para lagoas de supramaré (-1,35 a -0,41‰ $\delta^{13}\text{C}$ e -8,20 a -5,49‰ $\delta^{18}\text{O}$). A preservação de EPS, grafita e ilita corrobora com o baixo grau de metamorfismo associado aos metadolomitos, de temperaturas calculadas por termometria de isótopos aglutinados entre 206,07 e 307,58°C. A calcita nestes carbonatos ocorre como fase secundária, associada ao preenchimento de porosidade e a feições recristalizadas que ocorre de maneira localizada. A assinatura isotópica desta fácies é distinta das demais, com os valores mais depletados observados (-2,16‰ $\delta^{13}\text{C}$ e -14,02‰ $\delta^{18}\text{O}$) e menor temperatura de formação (122,29±7,07°C), portanto formada em um evento tectono-termal posterior localizado. A sucessão dolomítica da região de Morro Grande registra paleoambiente de mar raso com intensa atividade e diversidade microbial durante a deposição carbonática da Formação Capiiru.

PALAVRAS-CHAVE: Microbialitos; Neoproterozoico; Paleoambiente, Termometria de isótopos aglutinados.

ABSTRACT

The Capiru Formation, comprised of carbonate and siliciclastic metasedimentary successions, composes the supracrustal geologic record of Curitiba Terrain, in the context of the neoproterozoic collisions of Southern Ribeira Belt, South Brazil. Heterogeneously deformation and metamorphism records are imprinted in the rocks of the Capiru Formation, marked by zones with incomplete paragenesis of greenschist facies, chlorite zone, tectonically interbedded with strata showcasing preserved primary structures indicative of shallow marine environment deposition. In the Morro Grande region, outcrops of continuously exposed metadolomites with preserved sedimentary records were described in a stratigraphic profile (1:500) and subsequently detailed in the 1:50 scale. Dolomite, minor amounts of quartz, traces of ilite, graphite and zircon composes the mineral assembly, defined by XRD, petrography and SEM-EDS techniques. Preserved facies are recognized in these dolomitic rocks, characterized by the following morphostructures: (1) lamina (parallel, discontinuous and crenulated); (2) stromatolites (homogeneous, columnar, club-shaped, conophyton, pseudocolumnar, parallel-branching, divergent-branching and delicate-branching); (3) thrombolite (rugous) and (4) flat pebble conglomerate. Facies associations suggest a shallow sea with a regressive trend, with an inner low order cycles. Rocks of massive, venular or brecciated aspects characterize deformation facies. Chemostratigraphic profile is divided into two major intervals. Located at the bottom of the profile, the first interval does not exhibit a specific isotopic trend, reflecting post deformational signatures associated with venulation and recrystallization. Upwards in the profile, the second interval is associated exclusively with microbial facies, displaying a more uniform signature with depleted values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ and a slight enrichment marking the change of intratidal to supratidal environments (-1.32 to -0.81‰ $\delta^{13}\text{C}$ and -8.17 to -6.25‰ $\delta^{18}\text{O}$) to supratidal lagoons (-1.35 to -0.41‰ $\delta^{13}\text{C}$ and -8.20 to -5.49‰ $\delta^{18}\text{O}$). Preservation of extracellular polymeric substances (EPS), graphite and ilite, confirms the low grade of metamorphism attributed to this metadolomite sequence, with clumped isotope thermometry temperatures ranging between 206.07 and 307.58°C . Calcite occurs as a secondary phase associated to porosity infilling and recrystallized facies which are localized features. The isotopic signature of the recrystallized facies is different from microbial facies, with the most depleted values observed (-2.16‰ $\delta^{13}\text{C}$ and -14.02‰ $\delta^{18}\text{O}$) and a lower formation temperature ($122.29 \pm 707^\circ\text{C}$), therefore developed in a late restricted tectono-thermal event. The dolomitic successions of Morro Grande region displays a shallow sea paleoenvironment record with intense microbial diversity during deposition of the Capiru Formation.

KEY-WORDS: Microbialites; Neoproterozoic; Paleoenvironment; Clumped isotope thermometry.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1 – Localização da área de estudo.....	17
Figura 2 – Pedreira de Motin Pavin.....	18

CAPÍTULO 2

Figura 3 - Esboço geológico do Cinturão Ribeira Sul.....	21
Figura 4 – Mapa regional das unidades constituintes do Terreno Curitiba (Santos 2017).....	24
Figura 5 – Mapa dos conjuntos subdivididos por Fiori (1990, 1991).....	27

CAPÍTULO 3

Figura 6 – Principais tipos de depósitos microbiais carbonáticos bentônicos definidos por sua macrotrama (Modificado de Riding 2011).....	33
Figura 7 – Assembléia estromatolítica associado ao ambiente de formação na Bacia Indravati – Índia (Guhey et al. 2011).....	36
Figura 8– Composição isotópica média dos principais reservatórios de carbono da Terra (modificado de Hoefs 2009).....	38
Figura 9 – Composição isotópica média dos principais reservatórios de oxigênio da Terra (modificado de Hoefs 2009).....	39
Figura 10 –Curva de evolução isotópica do carbono, do estrôncio, enxofre e especificação do ferro nos oceanos durante o Neoproterozoico e (Halverson e Zhou 2011).....	41

CAPÍTULO 4

Figura 11 – Curva de calibração do Δ_{47} com relação a temperatura (Bonifacie <i>et al.</i> 2017).....	50
--	----

CAPÍTULO 5

Figura 12 – Localização da área de estudo com as principais vias de acesso, localizando as pedreiras estudadas e detalhe da geologia regional sobre SRTM (modificado de MINEROPAR 1985).....	56
Figura 13 – Legenda utilizada para os perfis construídos nas rochas carbonáticas da Formação Capiú e autores utilizados para identificação de cada fácies.....	58
Figura 14 – Perfil levantado na escala 1:500 com interpretação da profundidade relativa associada e perfis químicos dos principais óxidos analisados em FRX, legenda das fácies carbonáticas na figura 13.....	60

Figura 15 – Perfil levantado na escala 1:50 da área de maior interesse nas estruturas microbiais (96-126m) com interpretação da profundidade relativa associada, legenda das fácies carbonáticas na figura 13.....	61
Figura 16 – Os diferentes morfotipos de laminados e seu perfil laminar.....	63
Figura 17 – Prancha fotográfica e fotomicrográfica de MEV das fácies laminado.....	64
Figura 18 – Os diferentes morfotipos estromatolíticos, suas silhuetas e perfil laminar.....	66
Figura 19 – Os diferentes morfotipos de estromatólitos bifurcados, suas silhuetas e perfil laminar.....	67
Figura 20 – Morfotipos de estromatólito pseudocolunares	68
Figura 21 – a) Gráfico representando as frequências de alturas dos estromatólitos, b) Projeção em rosetas das linhas de crescimento c) estromatólito colunar homogêneo com indicação da linha de crescimento (LC).....	68
Figura 22 – Prancha fotográfica e fotomicrográfica de MEV das fácies estromatólitos colunares.....	70
Figura 23 – Prancha fotográfica e fotomicrográfica de MEV das fácies estromatólitos bifurcados.....	72
Figura 24 – Prancha fotográfica e fotomicrográfica de MEV das fácies trombólito, grumoso e recristalizado.....	73
Figura 25 – Prancha fotográfica e fotomicrográfica de MEV das fácies fpc, brecha e vênula.....	75
Figura 26 – Gráfico dos óxidos Al_2O_3 vs, K_2O das análises de FRX das amostras do perfil.....	76
Figura 27 – Ilustração esquemática da distribuição das fácies microbiais e suas morfologias dos metadolomitos da Formação Capiu.....	81

CAPÍTULO 6

Figure 28 – Map of the study area geological context, with the main highways over an SRTM image (Modify of MINEROPAR 1985).....	90
Figure 29 – Schematic image of the distribution of microbial facies and their morphologies in the Capiu Formation metadolomites (Lange <i>et al. in prep</i>).....	91
Figure 30 – Classification for the carbonatic facies of the Capiu Formation (Modify of Lange <i>et al. in prep.</i>).....	93
Figure 31 - a) Stereographic projection of the S0 poles; b) Sedimentary bedding represented by crenulated microbial mats; c) Stereographic projection of the S1 poles; d) Compositional bands parallel to the venulation represented by venula facies.....	96
Figure 32 – Cross-plot of carbon and oxygen stable isotope composition for Capiu Formation metadolomites facies a) diagram with all facies; b) zoom of the all facies except the recrystallized.....	98
Figure 33 – Thin-section images of recrystallized (59 m), breccia (14m) and venula (12m) facies.....	99

Figure 34 – Thin-section images of flat lamina facies (46 m).....	100
Figure 35 – Single isotopes results and thin section images of sample 97A representing the crenulate lamina facies.....	102
Figure 36 – Cross-plot diagram of carbon and oxygen stable isotope composition for the Capiiru Formation stromatolite facies.....	103
Figure 37 – Thin-section images of columnar stromatolite facies.....	104
Figure 38 – Single isotopes results and thin sections images of sample 124 representing the columnar stromatolite facies.....	106
Figure 39 – Thin-section images of branching stromatolites.....	107
Figure 40 – Stratigraphic profile construct by Lange <i>et al.</i> (<i>in prep.</i>) and chemostratigraphic variation of $\delta^{18}\text{O}_{(\text{pdb})}$ and $\delta^{13}\text{C}_{(\text{pdb})}$	108
Figure 41 – Diagrams of clumped isotopic data.....	111
Figure 42 – Oxygen isotope range of modern and reconstruct fluids, the neoproterozoic data (Modify of Lloyd et al. 2015).....	112

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 1 – Divisão dos conjuntos da Formação Capiu e principais características.....28

Tabela 2 – Idades obtidas para as principais unidades do Terreno Curitiba (Santos 2017).....31

CAPÍTULO 3

Tabela 3 – Variação dos isótopos de Carbono e Oxigênio de acordo com Meija *et al.* (2016)37

CAPÍTULO 4

Tabela 4 – Distribuição estocástica dos isotopologues do CO₂ (Gosh *et al.* 2006, Eiler 2007).48

CAPÍTULO 5

Tabela 5 – Síntese das fácies carbonáticas descritas com a lâmina d'água relativa durante sua deposição.....59

CAPÍTULO 6

Table 6 – Synthesis of chemical and isotopic mean results of carbonate facies of the Capiu Formation.....97

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 LOCALIZAÇÃO	16
1.2 JUSTIFICATIVA	18
1.3 OBJETIVOS	19
1.3.1 Objetivos específicos	19
2 CONTEXTO GEOLÓGICO	20
2.1 TERRENO APIAÍ	22
2.2.1 Faixa Itaiacoca	23
2.3 TERRENO CURITIBA	23
2.3.1 Complexo Atuba	23
2.3.2 Núcleo Setuva	25
2.3.3 Suíte Rio Piên	25
2.3.4 Formação Turvo Cajati	26
2.3.5 Formação Capiru	26
2.3.6 Contexto geocronológico do Terreno Curitiba	31
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	32
3.1 MICROBIALITOS	32
3.1.1 Estromatólitos	34
3.1.2 Trombólitos	36
3.1.3 Dendrólitos	36
3.1.4 Leiólitos	37
3.2 GEOLOGIA ISOTÓPICA	37
3.2.1 Isótopos de Carbono	38
3.2.2 Isótopos de Oxigênio	39
3.3 QUIMIOESTRATIGRAFIA NEOPROTEROZOICA	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
4.2 LEVANTAMENTOS DE CAMPO	43
4.3 ANÁLISE ESTRUTURAL E ESTRATIGRÁFICA	43
4.4 ANÁLISES PETROGRÁFICAS	44
4.5 ANÁLISES POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	44
4.6 ANÁLISES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	45
4.7 ISÓTOPOS DE C e O	46
4.7.1 Isótopos estáveis de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	46
4.7.2 Termometria de isótopos aglutinados em carbonatos	47
4.8 ANÁLISES POR MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)	51
5 ARTIGO: “Microbialitos da Formação Capiru, Cinturão Ribeira Sul – Brasil: fácies carbonáticas e ambiente deposicional”	53
5.1 INTRODUÇÃO	54
5.2 CONTEXTO GEOLÓGICO	55
5.3 MÉTODOS	57
5.4 RESULTADOS	58
5.3.1 Resultados Geoquímicos e Mineralógicos	74
5.5 DISCUSSÃO	77
5.5.1 Fácies e Processos Depositionais	78
5.5.2 Associação de facies e Ambiente deposicional	80
5.6 CONCLUSÕES	83
5.7 AGRADECIMENTOS	84
REFERÊNCIAS	84

6 ARTIGO: “Chemostratigraphy of microbialites and Clumped Isotopes thermometry of Capiru Formation, Southern Ribeira Belt - Brazil”	87
6.1 INTRODUCTION	88
6.2 GEOLOGICAL CONTEXT	89
6.2.1 Carbonate Clumped Isotope Thermometry background	91
6.3 METHODS	93
6.4 STRUCTURAL CONTEXT	95
6.5 SINGLE STABLE ISOTOPE	95
6.5.1 Stable isotope compositions of carbonate facies	97
6.5.2 Chemostratigraphic profile	107
6.6 CLUMPING ISOTOPE THERMOMETRY	110
6.7 CONCLUSIONS	113
6.8 ACKNOWLEDGEMENTS	114
REFERENCES	114
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	119
REFERÊNCIAS	121
ANEXOS	130

1 INTRODUÇÃO

Depósitos carbonáticos são identificados com alto grau de preservação tanto em terrenos recentes como em precambrianos, muitas vezes com formação associada a ação e crescimento de microrganismos, denominados de depósitos carbonáticos microbiais ou microbialitos (Bourne e Moore 1987). Podem ser formados nos mais diversos ambientes, como lagoas de supramaré, plataformas continentais, rios, fumarolas, ou seja, em condições ambiente à extremas (Riding 1999).

A formação de carbonatos pode ser induzida ou influenciada pela ação de microrganismos, como bactérias e *archeas* (Dupraz *et al.* 2009). Quando a precipitação é biologicamente induzida a ação dos micróbios é ativa, alterando as condições físico-químicas do ambiente e formando o carbonato. A precipitação influenciada ocorre quando a ação biológica é apenas um dos fatores na mineralização (Dupraz *et al.* 2009).

Depósitos carbonáticos de idade neoproterozoica são abundantes no registro geológico, período no qual associam-se três eventos glaciais globais (Hoffman *et al.* 1998). Estas camadas carbonáticas encontram-se geralmente cobrindo os registros dessas glaciações, com características químicas distintas de carbonatos formados em outras condições ambientais (Halverson *et al.* 2007). Devido a essa assinatura química específica e escassez de registro fóssilífero, por organismos complexos serem raros no período, os estudos desses carbonatos enfocam-se na quimioestratigrafia, ou seja no estudo do quimismo dos sedimentos e suas variações, que refletem a química da água do mar ou do paleoambiente associado a sua deposição (Halverson *et al.* 2010).

Grotzinger e James (2000) dividem as pesquisas nos carbonatos neoproterozoicos em duas frentes: (1) o entendimento de processos biológicos, físicos e sedimentares, utilizando estudos faciológicos e de ambiente de sedimentação; (2) a caracterização de ciclos biogeoquímicos, oceanos antigos e atmosferas, a partir de perfis de variação de isótopos estáveis de carbono, oxigênio e estrôncio.

No precambriano paranaense, a Formação Capiu, inserida no contexto do Terreno Curitiba - Cinturão Ribeira Sul, é composta por unidades siliciclásticas e carbonáticas. Este trabalho vou investigar se essas unidades carbonáticas estão associadas aos carbonatos de capa dos eventos glaciais neoproterozoicos e se há ação de microrganismos na precipitação dos mesmos. Para este fim, associados aos as duas frentes de estudos propostas por Grotzinger e James (2000) foram necessários estudos tectonoestratigráficos (Howell 1995), devido a evolução do Terreno Curitiba englobar as colisões neoproterozoicas associadas ao Gondwana Sul. O metamorfismo e deformação heterogênea desenvolvidos, com porções com obliteração e aloctonia do registro original e porções com preservação de estruturas sedimentares, possibilitam a reconstrução paleoambiental.

1.1 LOCALIZAÇÃO

A área de estudo está localizada no município de Colombo, Região Metropolitana de Curitiba-PR. Constituída por diversas pedreiras, têm como principais a Motin Pavin, Polical e Incasolos que expõem de modo contínuo os metadolomitos da Formação Capiu, permitindo o levantamento de perfis e seções, com controle das estruturas sedimentares e tectônicas. A área está inserida na carta topográfica SG-22-

X-D-I-3 e a principal via de acesso é a PR-092, conhecida como Rodovia dos minérios (Fig. 1).

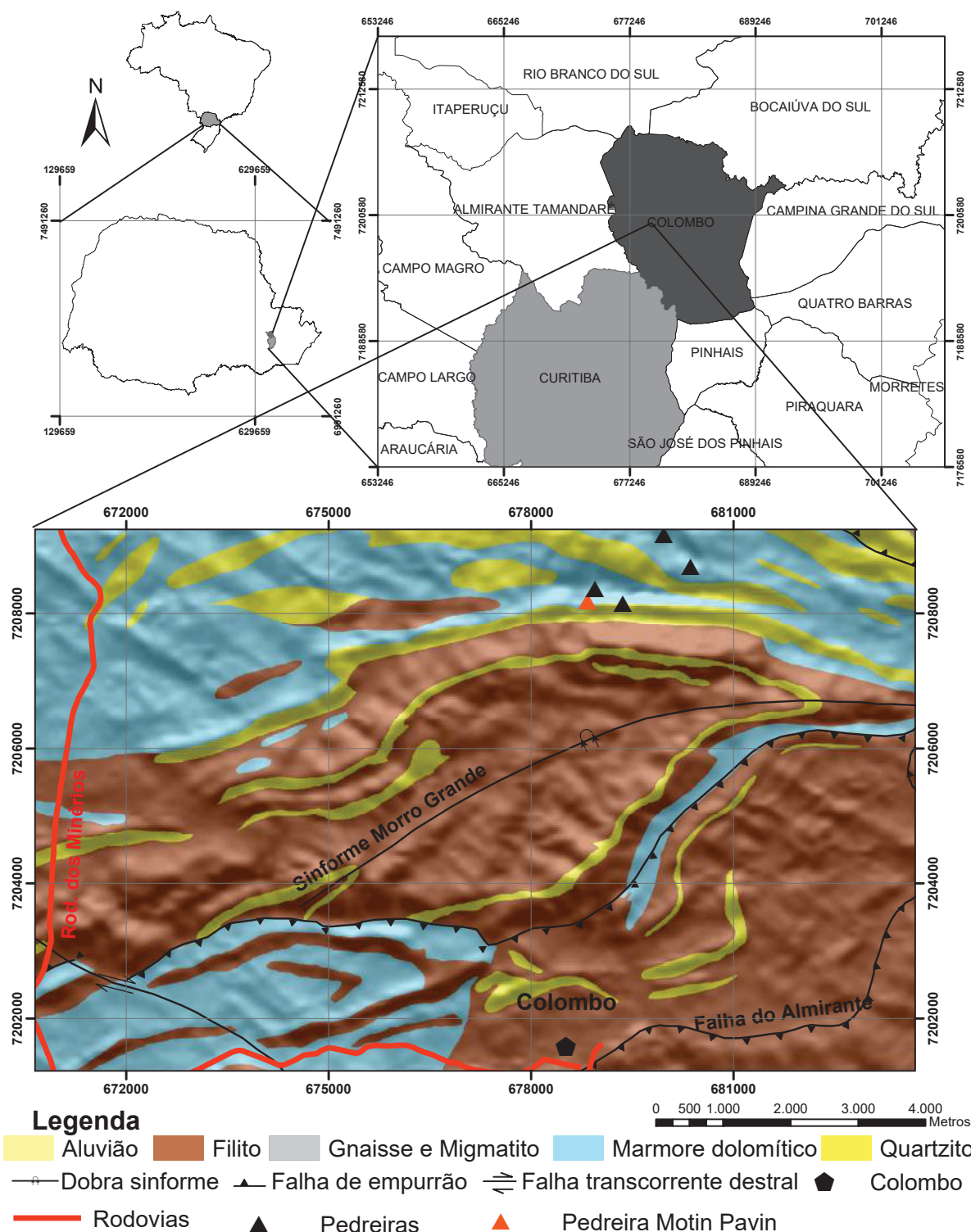


Figura 1 – Localização da área de estudo e principais vias de acesso, destacando as pedreiras estudadas e geologia regional sobre SRTM, em detalhe (modificado de MINEROPAR 1985).

A pedreira Motin Pavin (**Fig 2**) (UTM SAD 69 22S 678837/72082247) foi escolhida para o levantamento de detalhe por apresentar maior exposição contínua, aproximadamente 150 m, de fácies carbonáticas com estruturas sedimentares preservadas. Pode-se chegar na Pedreira, partindo de Curitiba, pela Rodovia da Uva

(PR-517), até o Parque Municipal da Uva (Colombo), onde a PR torna-se a Rua Antônio Gasparin, pela qual percorre-se 12 km até o Parque do Bacaetava e mais 2 km de estrada de chão até chegar na pedreira. Outras pedreiras foram visitadas, nas proximidades, para controle da variação faciológica e da isógrada metamórfica.

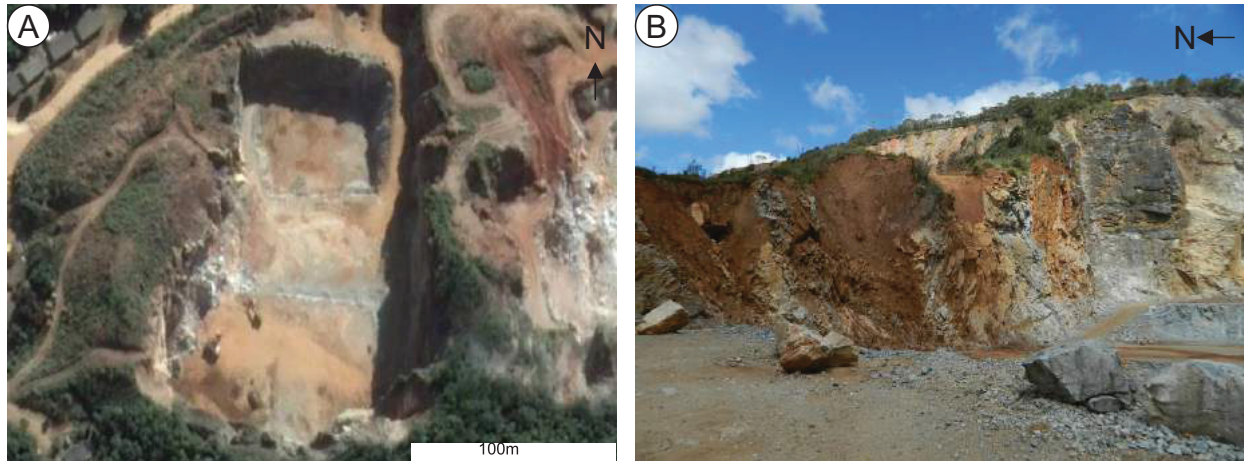


Figura 2 – Pedreira de Motin Pavin **a)** imagem de satélite da vista em planta (fonte – Google Earth acesso em jun/2017); **b)** Vista lateral do local de levantamento dos perfis estratigráficos.

1.2 JUSTIFICATIVA

Os principais estudos relacionados à Formação Capiu datam dos anos 1950 e 1990 e apresentam caráter regional. Estudos de detalhe relacionados a esta unidade são escassos e fundamentais para o entendimento da evolução paleoambiental e paleogeográfica, assim como para o posicionamento da unidade no contexto do Supercontinente Gondwana.

O estudo quimioestratigráfico detalhado dos metadolomitos da Formação Capiu pode fornecer dados substanciais para a compreensão de seu ambiente formador, refinando o entendimento da posição paleogeográfica no Terreno Curitiba e no contexto geotectônico regional. As sucessões carbonáticas são estudadas para compreender mudanças climáticas como, por exemplo, períodos de glaciação e efeito estufa, registrados na história evolutiva da Terra. Esses estudos são baseados no fracionamento isotópico e na composição dos ambientes em que se formam os carbonatos, fornecendo dados sobre as condições paleoclimáticas através da variação do sinal isotópico em ambientes marinhos, evaporíticos e/ou restritos (Kirschvink *et al.* 1992, Hoffman *et al.* 1998, Halverson *et al.* 2007, Halverson e Zhou 2011).

O estudo de isótopos estáveis de C e O, aliado a caracterização faciológica de detalhe, permite a reconstrução paleoambiental e interpretação de variações climáticas. Em ambientes com ação de deformação, a estimativa da temperatura de cristalização dos carbonatos permite o entendimento da reconstrução tectonoestratigráfica, muitas vezes mesmo em áreas sem deformação evidente, e a identificação das fases de metamorfismo atuantes.

1.3 OBJETIVOS

Caracterizar a quimioestratigrafia dos metadolomitos da Formação Capiiru na região de Colombo – PR.

1.3.1 Objetivos específicos

- Determinar os aspectos paleoambientais das unidades carbonáticas;
- Caracterização da magnitude da deformação e metamorfismo;
- Avaliação da preservação das características originais;
- Determinar a temperatura de formação dos metadolomitos.

2 CONTEXTO GEOLÓGICO

O Cinturão Ribeira estende-se por 1400 km, como um segmento crustal paralelo à linha de costa do sul-sudeste brasileiro, com *trend* NE. Ocorre como um complexo orogenético associado à Orogenia Brasileira, no contexto da amalgamação do Supercontinente Gondwana Oeste (Almeida 1967, Hasui *et al.* 1975, Campanha e Sadowski 1999, Almeida *et al.* 2000, Heilbron *et al.* 2008, Hasui e Oliveira 2013).

Os terrenos tectônicos reconhecidos nos estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina constituem o Cinturão Ribeira Meridional. Apresentam evolução geológica polifásica distinta, com registros segmentados e alongados de direção NE-SW, compostos por rochas do embasamento paleoproterozico, unidades de cobertura supracrustal metassedimentares e metavulcanossedimentares mesoproterozoicas e neoproterozoicas e, por fim, com granitogênese e deformação neoproterozoica.

A compartimentação tectônica inicial do Cinturão Ribeira Meridional era embasada em modelos estruturais e composicionais (Hasui *et al.* 1975). Estudos recentes com enfoques geoquímicos e geocronológicos reconheceram quatro compartimentos tectônicos, os terrenos exóticos e/ou suspeitos (Howell 1995) Apiaí, Curitiba, Luís Alves e Paranaguá (**Fig. 3**) (Campanha 1991, Basei *et al.* 1992, Campanha e Sadowski 1999, Cury *et al.* 2002, Campanha e Faleiros 2005, Heilbron *et al.* 2008, Cury 2009, Siga Jr. *et al.* 2011a, Siga Jr. *et al.* 2011c, Faleiros *et al.* 2011a, Hasui e Oliveira 2013).

A **Figura 3** mostra que os limites dos terrenos perfazem-se por expressivas zonas de cisalhamento. O Terreno Apiaí se localiza ao norte da Z.C. Lancinha, o Terreno Curitiba, por sua vez, entre as Z.C. Lancinha e Piên-Mandirituba e, por fim, o Terreno Luís Alves é encontrado a sul da Z.C. Piên-Mandirituba. A leste dos terrenos Curitiba e Luís Alves ocorre o Terreno Paranaguá, de modo que o contato ocorre por zonas de cisalhamento de alto e baixo ângulo (Campanha e Sadowski 1999, Siga Jr. *et al.* 1993, Faleiros 2008, Cury 2009, Siga Jr. *et al.* 2011c).

O Terreno Luís Alves faz fronteira norte com o Terreno Curitiba pela Zona de Cisalhamento Piên-Mandirituba, a leste é balizado pelo Terreno Paranaguá e a sul pelo Cinturão Dom Feliciano (**Fig. 3**). É constituído por ortognaisses graníticos, migmatitos, granitos e rochas metassedimentares. A estruturação preferencial destas rochas é NW, diferindo do padrão NE dos demais terrenos. O metamorfismo de alto grau associado aos ortognaisses é atribuído pela presença de hiperstênio, assim como paragênese minerais observadas, que atestam a fácies granulito. Os padrões geocronológicos sugerem idades paleoproterozoicas (2,72-2,58 Ga $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$), com gênese associada ao Ciclo Transamazônico, com evidências que sugerem presença de rochas arqueanas retrabalhadas no Paleoproterozoico (Basei *et al.* 1992, Siga Jr. *et al.* 1993, Siga Jr. 1995, Sato *et al.* 2003; Cury 2009; Faleiros *et al.* 2011b).

O Terreno Paranaguá está localizado na região costeira da faixa alongada (NE-SW) que se estende de São Paulo até Santa Catarina (**Fig.3**). É composto por um complexo ígneo neoproterozoico, representado pelas suítes Morro Inglês, Rio Canavieiras, Rio do Poço e Estrela, com idade principal do magmatismo entre 600-580 Ma, interpretando-os como sin a tardi tectônicos (Siga Jr. 1995; Cury 2009). As encaixantes dos granitóides são xistos aluminosos, incluídos na Formação Rio das Cobras (Lima e Lopes 1985), e gnaisses do Complexo São Francisco do Sul. Em ambos Cury (2009) atribui idade paleoproterozoica (1,8-2,1Ga), com metamorfismo heterogêneo nas sequências metassedimentares e pico em 599 ± 5 Ma.

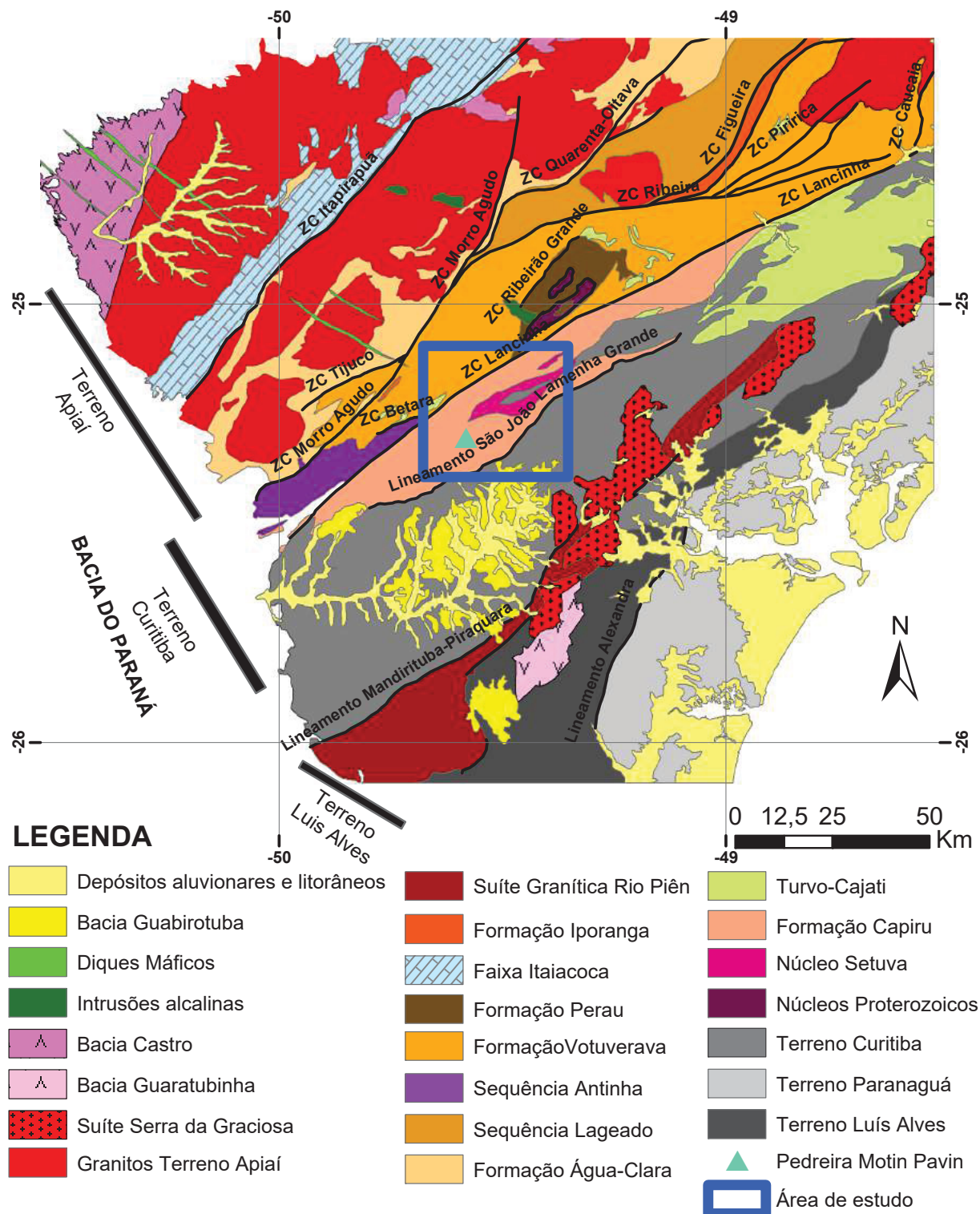


Figura 3 - Esboço geológico do Cinturão Ribeira Sul e a divisão dos Terranos Tectônicos associados, com a área de estudo (destacada em azul escuro) e pedreira (triângulo azul claro) (Modificado de CPRM 2003).

Entre 10-30 Ma após o pico metamórfico da amalgamação dos terrenos Curitiba e Luís Alves, ocorreu um evento, pós colisional, extencional neoproterozoico, associado a um evento *strikeslip*, que gerou vulcanismo ácido intermediário e intrusão de granitos tipo A de alto K da Província Graciosa (615-590 Ma) (Vlach *et al.* 2011). Esta província localiza-se nos terrenos Curitiba, Luís Alves e Paranaguá, englobando

cerca de 20 *plútons* graníticos (ex. Anhangava, Marumbi, Palermo, Rio Negro), com diversas formas, tamanhos e composições, associados a zonas de cisalhamento transcorrentes NE-SW (Harara *et al.* 2001, Harara *et al.* 2002, Vlach *et al.* 2011).

Associado ao mesmo evento excepcional, da intrusão dos corpos graníticos, ocorreu a formação das bacias *pull-apart*, preenchidas por rochas metavulcanossedimentares, denominadas de bacias de Castro, Guaratubinha e Campo Alegre, ou por rochas terrígenas, como as Formações Quatis, Samambaia e Camarinha. São chamadas de bacias de molassas da Orogenia Brasileira, com idade de 601 ± 11 Ma (Siga Jr. *et al.* 1993, Siga Jr. 1995, Campanha e Sadowski 1999, Faleiros *et al.* 2011b).

2.1 TERRENO APIAÍ

Localizado ao norte da Zona de Cisalhamento da Lancinha, o Terreno Apiaí é composto por rochas supracrustais metavulcanossedimentares meso a neoproterozoicas, metamorfisadas nas fácies xisto verde e anfibolito, e intrusões graníticas neoproterozoicas (**Fig. 3**). A hierarquização estratigráfica ainda é questionada. Dados geocronológicos sugerem que a região é composta por diversos terrenos tectonometamórficos meso a neoproterozoicos, amalgamados durante o Neoproterozoico, com o estágio final de desenvolvimento tectônico associado a sistemas transcorrentes com colisão continental oblíqua (Campanha e Sadowski 1999, Campanha e Faleiros 2005, Faleiros 2008).

Ocorrem três núcleos paleoproterozoicos no Terreno Apiaí: Tigre, Betara e Apiaí-Mirim, que possuem características composicionais semelhantes, se tratando de granitóides tipo A, de idade $\sim 1,75$ Ga, com heranças mais antigas em zircão e fechamento do sistema Ar-Ar em 614 ± 1 Ma (Kaulfuss 2001, Cury *et al.* 2002). A gênese destes corpos está associada a processos extencionais, associados à Tafrogênese Estateriana, deformados no neoproterozoico, interpretados como lascas profundas expostas por empurrões e transcorrências (Kaulfuss 2001, Cury *et al.* 2002, Prazeres Filho *et al.* 2005, Siga Jr. *et al.* 2007, Siga Jr. 2010).

As coberturas supracrustais são preferencialmente mesoproterozoicas, (1,6-1,45 Ga) representadas por rochas metavulcanossedimentares das formações Betara, Perau, Votuverava, Lajeado, Antinha e Água Clara. Subordinadamente ocorrem unidades neoproterozoicas, representadas pela Faixa Itaiacoca e Formação Iporanga (Frasca *et al.* 1990, Basei *et al.* 2003, Weber *et al.* 2004, Campanha *et al.* 2008, Siga Jr. *et al.* 2009, Faleiros *et al.* 2011b, Siga Jr. *et al.* 2011a, Siga Jr. *et al.* 2011b, Siga Jr. *et al.* 2011c).

No Terreno Apiaí ocorrem importantes intrusões graníticas nas unidades metassedimentares, de idades neoproterozoicas e com dimensões variando de *stocks* a batólitos. Entre eles, os batólitos: Cunhaporanga, Três Córregos e Agudos Grandes, compreendendo granitóides do tipo I, com idade 630-605 Ma, associados a arcos magmáticos do fechamento do oceano entre os terrenos Apiaí e Curitiba (Cury *et al.* 2008, Siga Jr. *et al.* 2011c). Ocorrem também granitóides sin a tardi colisionais, como os *stocks* do Cerne, Morro Grande, Itaóca, Apiaí e Passa Três, que representam o magmatismo pós colisional à anorogênico (590-560 Ma) relacionados aos estágios finais de transpressão do Terreno Apiaí e responsável pelas zonas de cisalhamento transcorrentes e grandes dobramentos (Prazeres Filho *et al.* 2003, Prazeres Filho *et al.* 2005, Cury *et al.* 2008, Siga Jr. *et al.* 2011c).

2.2.1 Faixa Itaiacoca

A Faixa Itaiacoca é composta por duas sucessões principais: uma de mármore dolomíticos com registros microbiais e intercalação de rochas metavulcanossedimentares e outra composta por uma sucessão terrígena e de rochas metavulcânicas ácidas, compatíveis com ambiente de retroarco (Reis Neto 1994).

Autores como Almeida (1967), Fuck *et al.* (1967), Sallum Filho *et al.* (2005), Silva (2010) e Saullum Filho e Fairchild (2011) comparam os microbialitos da Faixa Itaiacoca com os da Formação Capiu, indicando grande correlação.

Idades obtidas por Siga Jr. *et al.* (2009) em metabasitos da sucessão dolomítica indicam idades entre 1030-908 Ma, U-Pb (zircão detrítico), interpretadas como cristalização das soleiras básicas, durante período de abertura do Rodínia e sedimentação no Toniano. Na sucessão terrígena, os autores obtiveram idades de 645-628 Ma, U-Pb (ID-TIMS e SHRIMP), idades essas semelhantes a dos batólitos graníticos no Terreno obtidas por Prazeres Filho *et al.* (2005), indicando que a sucessão estaria associada aos arcos magmáticos. Por fim, datações por K-Ar nas duas sequências apontam idades de 628-610 Ma, que estão relacionadas ao metamorfismo da Faixa Itaiacoca. Sendo assim, a sucessão terrígena teve deposição, vulcanismo e fechamento em um intervalo relativamente curto de tempo, correlacionando-se com a aglutinação do Gondwana (Siga Jr. *et al.* 2009)

2.3 TERRENO CURITIBA

O Terreno Curitiba (Siga Jr. 1995) constitui uma faixa de direção NE-SW, com extensão de aproximadamente 130 Km e largura de 20 Km. O terreno tem como embasamento gnaisses migmatíticos e granitos do Complexo Atuba, com cobertura supracrustal caracterizada por metassedimentos das formações Capiu e Turvo Cajati, de grau metamórfico entre fácies xisto verde e anfibolito (**Fig. 4**) (Siga Jr. *et al.* 1993, Siga Jr. 1995). As unidades do Terreno Curitiba apresentam um quadro evolutivo semelhante aos terrenos adjacentes, contudo com histórias distintas, representadas no quadro geocronológico e metamórfico das unidades litodêmicas, caracterizando o Terreno Curitiba segundo a classificação de Howell (1995) como terreno exótico (Basei *et al.* 1992; Siga Jr. *et al.* 1993; Basei *et al.* 1998; Siga Jr. *et al.* 2007; Faleiros 2008; Cury 2009; Faleiros *et al.* 2011b; Castro *et al.* 2014).

2.3.1 Complexo Atuba

O Complexo Atuba é composto predominantemente por ortognaisses migmatíticos, intercalados com lentes quartzíticas, metabásicas, anfibolíticas e intrusões graníticas posteriores (Campanha 1991; Basei *et al.* 1992; Siga Jr. 1995; Siga Jr. *et al.* 2007; Faleiros *et al.* 2011b). Ocorrem porções com gnaisses granulíticos e zonas miloníticas expressas como faixas xistosas, as quais Yamato (1999) atribui a uma tectonofácies do complexo.

Os limites são demarcados: a sul pelo Terreno Luís Alves e a norte pelas

formações Capiçu e Turvo Cajati, assim como por zonas de cisalhamento, expressas por anomalias gravimétricas negativas descritas por Castro *et al.* (2014). Essas zonas apresentam *trend* NE que está subparalelo ao bandamento gnáissico, com deformação essencialmente dúctil, em nível crustal inferior, com metamorfismo na fácies anfibolito (Campanha 1991, Basei *et al.* 1992, Siga Jr. 1995, Siga Jr. *et al.* 2007, Sato *et al.* 2009, Cury 2009, Faleiros *et al.* 2011b).

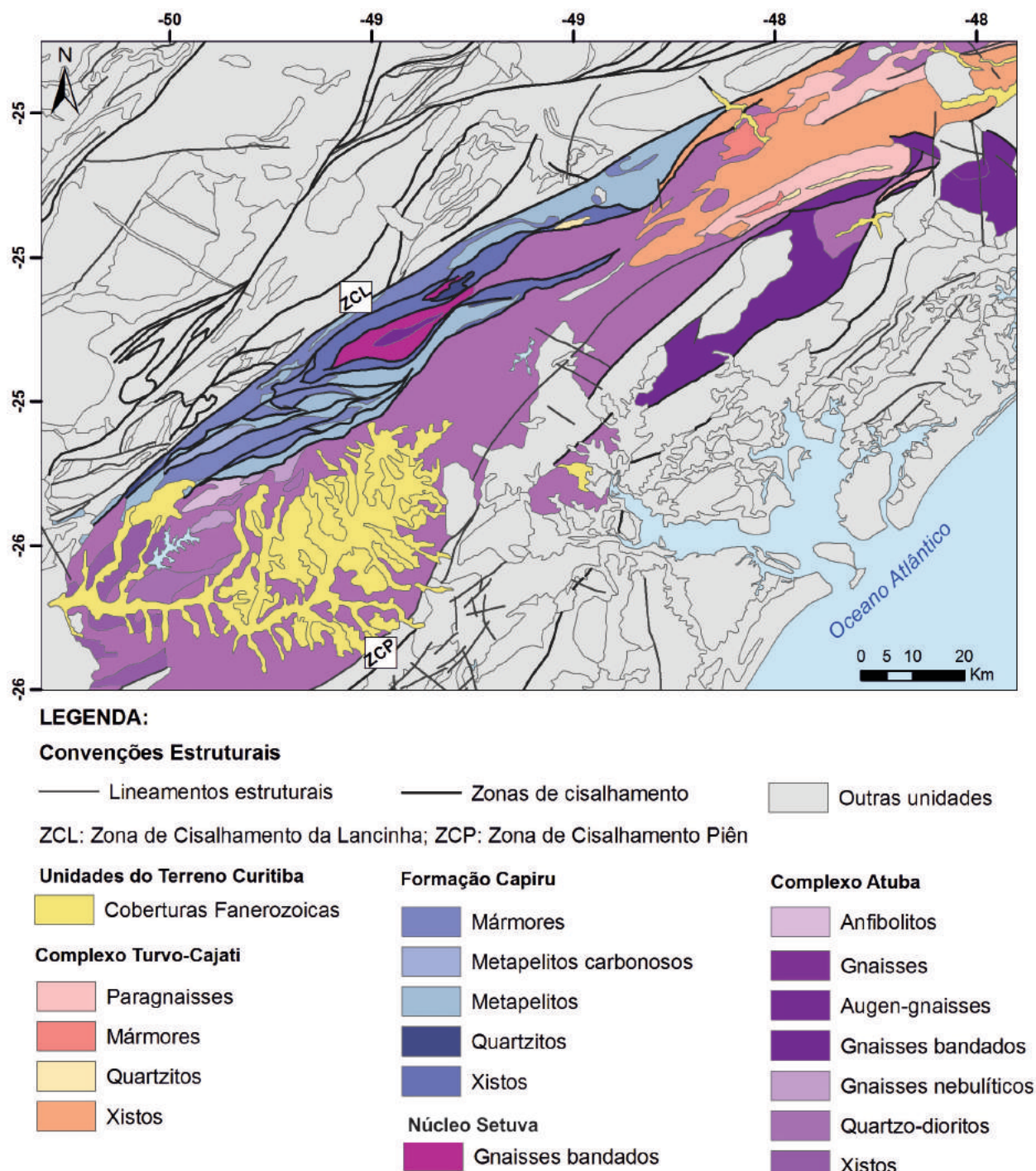


Figura 4 – Mapa regional das unidades constituintes do Terreno Curitiba (Santos 2017).

O quadro geocronológico é caracterizado por Siga Jr. (1995), Sato *et al.* (2003) e Sato *et al.* (2009) como polifásico de evolução complexa. Datações feitas em granodioritos rosados indicam formação arqueana (3,1-2,7 Ga) a partir de Sm-Nd (T_{DM})

em rocha total, com adição de material no paleoproterozoico, confirmadas por datações em U-Pb (SHRIMP; EV-TIMS; IDTIMS). Os zircões dos mesossomas encontram-se com sobrecrecimento por migmatização, as idades obtidas por U-Pb (SHRIMP) nestes zircões são paleoproterozoicas (2,2-1,9 Ga). Por fim, as datações por Pb-Pb (EV-TIMS; IDTIMS) em zircão e por K-Ar/Ar-Ar em biotita nos neossomas indicam uma segunda migmatização e resfriamento do Complexo Atuba, durante o neoproterozoico (640-560 Ma).

O Complexo Atuba é caracterizado, portanto, como uma unidade infracrustal, com migmatização e retrabalhamento registrados no Neoproterozoico, com amalgamação dos terrenos Curitiba e Luís Alves (Campanha 1991, Basei *et al.* 1992, Siga Jr. 1995, Siga Jr. *et al.* 2007, Sato *et al.* 2009, Cury 2009, Faleiros *et al.* 2011b).

2.3.2 Núcleo Setuva

No Terreno Curitiba ocorre a exposição de um núcleo do embasamento, denominado Núcleo Setuva, representado por rochas gnáissico-migmatíticas, granodioríticas e monzograníticas. O núcleo é considerado uma extensão norte do Complexo Atuba, em contato tectônico com a Formação Capiçu. A evolução do núcleo é similar a do Complexo Atuba, evidenciada pelo quadro evolutivo observado a partir dos dados geocronológicos, com idades obtidas por: U-Pb (TIMS) em zircão, que indicam cristalização dos sienogranitos no paleoproterozoico (2140 ± 8 Ma); Idade de derivação mantélica, obtida por Sm-Nd (T_{DM}) em rocha total de 2950 Ma; Por fim com idades de colocação do corpo no Neoproterozoico (586 ± 1 Ma), obtida por K-Ar/Ar-Ar em biotitas desenvolvidas nos planos de Sn (Kaulfuss 2001; Siga Jr. *et al.* 2007; Siga Jr. 2010).

Ainda não há concordância a respeito de sua extensão, gênese, posicionamento e correlação com outras unidades. Para alguns autores é considerada uma tectonofácies da Formação Capiçu, entretanto para outros trata-se de uma unidade metassedimentar anterior. Sabe-se que o Núcleo Setuva apresenta paragêneses na fácies xisto verde superior à anfibolito, composta por xistos, filitos, mármore e paragneisses (Yamato 1999; Faleiros 2008).

Petersohn *et al.* (2006) descrevem, ocorrendo no interior do Núcleo Setuva, o Granito Água Comprida, de composição metaluminosa à fracamente peraluminosa. Para os autores, mesmo ocorrendo feições deformadas, que configurariam tectonofácies, associadas a zonas de cisalhamento de baixo ângulo desenvolvidas no Ciclo Brasileiro (Kaulfuss 2001), os corpos ainda preservam características ígneas, não considerando a classificação como gnaisses dada pelos demais autores (Petersohn *et al.* 2006).

2.3.3 Suíte Rio Piên

A Suíte Rio Piên ocorre limitada entre o Complexo Atuba e o Terreno Luís Alves, definida como granitos neoproterozoicos intrusivos, de composição cálcio alcalina de alto potássio, tipo I. É Interpretada como um arco magmático andino formado em fase pré-colisional com componentes tardias (620-595 Ma), de modo que a fase final é

contemporânea à deformação. (Basei *et al.* 1992; Siga Jr *et al.* 1993; Siga Jr. 1995; Campanha e Sadowski 1999; Harara *et al.* 2001; Harara *et al.* 2002, Cury *et al.* 2008).

Relacionados aos granitóides, ocorrem rochas máficas-ultramáficas interpretadas como ofiolitos de supra-subducção incompleta, gerados pela colisão do Terreno Luis Alves com o Curitiba, formando a Zona de Cisalhamento Piên-Mandirituba (Harara *et al.* 2001; Harara *et al.* 2002).

2.3.4 Formação Turvo Cajati

A Formação Turvo Cajati está localizada a sul da Zona de Cisalhamento da Lancinha e é caracterizada, predominantemente, por rochas metassedimentares com metamorfismo heterogeneamente desenvolvido. A unidade é principalmente composta por mica xistos e paragnaisses e, subordinadamente, por ardósias e filitos com intercalações de calciossilicáticas. São rochas deformadas e cisalhadas, com isógradas metamórficas variando de fácies granulito à xisto verde, cuja variação está relacionada com as diferenças reológicas, refletindo as diversas litologias, espessuras e o nível crustal (Faleiros 2008, Faleiros *et al.* 2010).

O pico metamórfico apresenta temperaturas de 650-800°C e pressões de 10-12 Kbar, que segundo Faleiros (2008), pode refletir a assinatura de um prisma acrescionário. Idades obtidas em zircão detrítico (SHRIMP) indicam a idade máxima de deposição de 606±16 Ma, com heranças paleoproterozoicas indicando fontes meso à paleoproterozoicas. O contato da Formação Turvo Cajati e o Complexo Atuba se perfaz por uma sucessão de cavalgamentos, condizentes com sistema de *nappes* de idade neoproterozoica (Faleiros 2008; Cury 2009; Faleiros *et al.* 2010; Faleiros *et al.* 2011b).

2.3.5 Formação Capiru

A Formação Capiru, definida por Bigarella e Salamuni (1956), ocorre como cobertura supracrustal alóctone do Terreno Curitiba, sendo limitada pela Formação Votuverava e pelo Complexo Atuba. É uma faixa alongada na direção NE-SW, ocorrendo entre os municípios de Campo Largo e Tunas, com afloramentos importantes nas regiões de Morro Grande, Rio Branco e Juruqui.

Os principais trabalhos associados a Formação Capiru são os de Bigarella e Salamuni (1956, 1958, 1967), os de Fiori (1990, 1991, 1992a, 1992b) e Fiori e Gaspar (1993). Nos anos 2000 alguns trabalhos foram feitos especificamente sobre a unidade carbonática como os de Guimarães *et al.* (2002), Juscharks (2006), Bahniuk (2007) e Silva (2010). Atualmente novos estudos referentes a Formação Capiru estão em andamento no âmbito do grau metamórfico (Santos 2017, Santos *et al.* 2018) e fases deformacionais (Garcia 2017), na análise do registro sedimentar (Lange 2015), no âmbito da tectonoestratigrafia e proveniência (Leandro 2016) e na caracterização de possível acumulação de hidrocarbonetos (Andrade 2015).

A Formação Capiru é composta por metadolomitos, metapelitos e quartzitos, com graus heterogêneos de deformação, preservando ou destruindo registros com estruturas primárias. Não são descritas rochas ígneas nessa formação, o que dificulta a datação absoluta nesta unidade. Nas rochas carbonáticas é comum a preservação de estruturas primárias, como estromatólitos, brechas intraformacionais (*flat pebble*

conglomerate), *tepees*, gretas de contração e estruturas pisolíticas (Bigarella e Salamuni 1956, Guimarães *et al.* 2002, Juscharcks 2006, Bahniuk 2007, Silva 2010). Nas rochas terrígenas, por sua vez, são encontradas marcas onduladas, estratificação plano paralela, granodecrescência normal ou inversa, laminações convolutas, *hummockys* e laminações heterolíticas (Bigarella e Salamuni 1956, 1958, 1967; Fiori e Gaspar 1993, Lange 2015, Leandro 2016).

Contexto estratigráfico e ambientes deposicionais

O registro litológico da Formação Capiru é caracterizado por depósitos neoproterozoicos de plataformas de águas rasas, em uma margem continental adelgada (Fiori 1991; Fiori e Gaspar 1993; Fassbinder 1996). Estas rochas foram subdivididas informalmente por Fiori (1990, 1991) em três conjuntos: Juruqui, Rio Branco e Morro Grande (Tabela 1; Fig. 5).

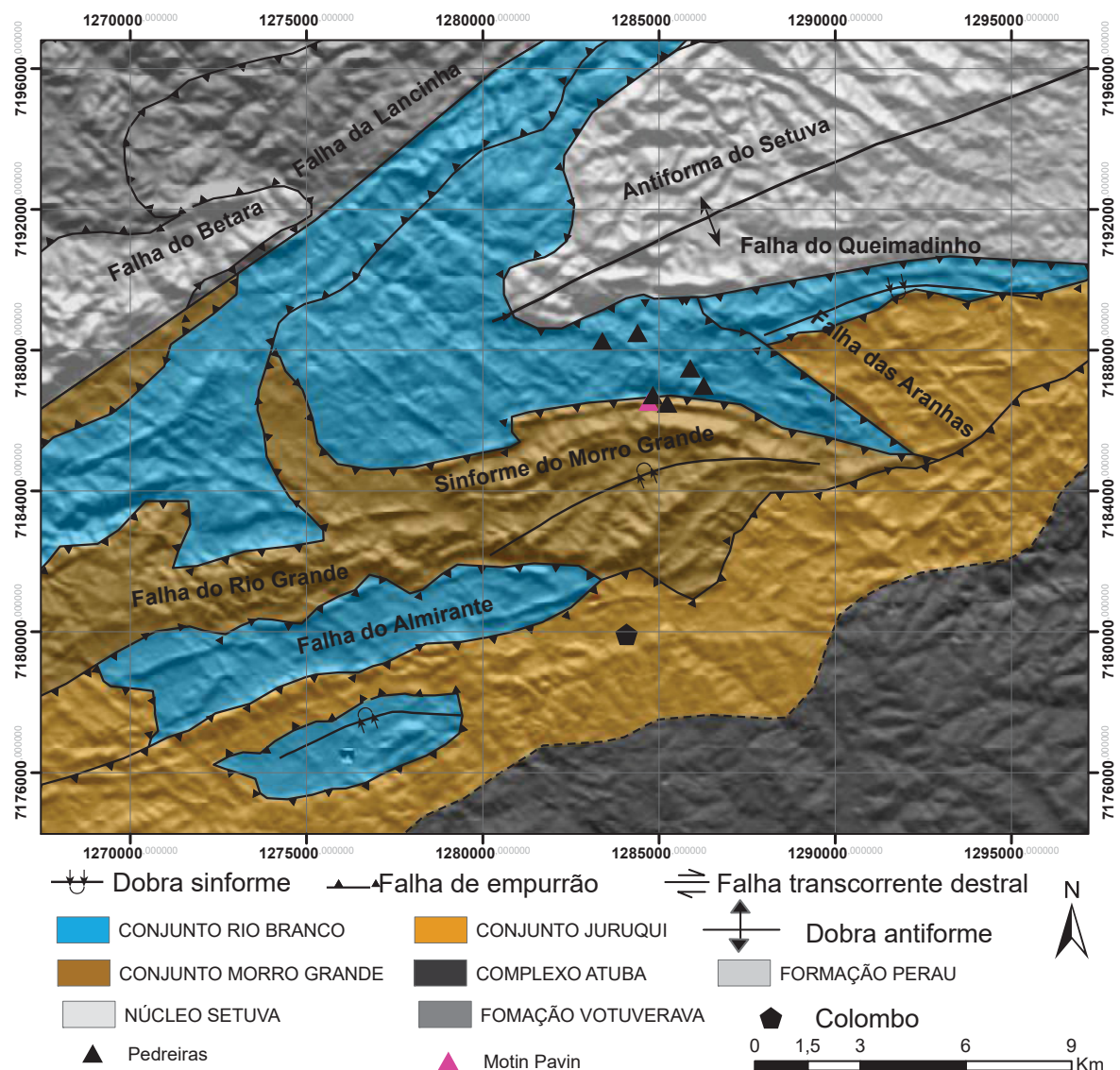


Figura 5 – Mapa dos conjuntos subdivididos por Fiori (1990, 1991) com relevo sombreado e indicação das pedreiras estudadas.

Esta divisão foi estabelecida pelas características litológicas, sedimentares, estruturais e morfológicas, de modo que os conjuntos são limitados por zonas de cisalhamento de baixo ângulo, com bases imbricadas por tectônica de cavalgamento.

O Conjunto Juruqui está localizado na base da Formação Capiru, fazendo contato com o Complexo Atuba. Seu limite com o Conjunto Rio Branco, perfaz-se pela Z.C. Venâncio Pessegueiro. O Conjunto Morro Grande, por sua vez, estaria no topo da coluna estratigráfica atual da formação, fazendo contato com o Conjunto Rio Branco pela Z.C. Pessegueiro Tranqueira. (**Tabela 1**) (Fiori 1990, 1991, 1992a; Fiori *et al.* 2003).

Tabela 1 – Divisão dos conjuntos da Formação Capiru e principais características (base para o topo da esquerda para a direita) , baseada em Fiori (1990), Fiori e Gaspar (1993), Lange (2015) e Leandro (2016) (Modificado de Lange 2015).

Conjunto	Morro Grande		Rio Branco		Juruqui
Características	Alternância rítmica de quartzitos e filitos com alto teor de matéria carbonosa; Na base ocorrem dois níveis de mármore.	ZC Pessegueiro Tranqueira	Metadolomitos/ mármore estromatolíticos com intercalações de quartzitos e filitos rítmicos; Maior extensão.	ZC Venâncio Pessegueiro	Filitos vermelhos (SW); Quartzitos vermelhos (NE); Níveis ferruginosos. Metarenitos associados a metapelitos.
Ambiente associado	Plataformal/ estuarino		Intermaré		Marinho raso/ Leque deltaico

O reconhecimento do empilhamento estratigráfico e possíveis correlações entre os conjuntos litológicos podem ser realizados em porções com registro sedimentar preservado. Contudo, esta tarefa se torna complexa em regiões com deformação e metamorfismo mais intensos, dificultando a reconstrução da coluna estratigráfica original da Formação Capiru. (Fiori 1990, 1991, 1992a; Fiori e Gaspar 1993; Fiori *et al.* 2003).

O Conjunto Juruqui apresenta variação composicional das rochas aflorantes em diferentes áreas. Na porção nordeste o predomínio é de quartzitos avermelhados, com granulação grossa à fina, granodecrescências normais e inversas, estratificações cruzadas e plano paralelas, por vezes há presença de lentes de mármore e intercalações com filitos e metarritmitos. Na porção sudoeste o predomínio é de filitos avermelhados com porções arenosas, ou ocorrendo como metarritmitos. Por fim há níveis ferruginosos e intercalações pouco abundantes de quartzitos finos e conglomerados. Geralmente observam-se filonitizados, com veios de quartzos deformados, com *boudins* e silicificação local (Fiori 1990, 1992a, 1992b; Fiori e Gaspar 1993; Fiori e Salamuni 1995). O ambiente deposicional está associado a um contexto de margem passiva, em que ocorre a sedimentação em ambiente marinho raso, que é progressivamente invadido pelo sistema deltaico (Lange 2015).

O Conjunto Rio Branco, foco desta pesquisa, é o conjunto com maior extensão da formação, composto predominantemente por metadolomitos maciços, por vezes com lentes de filitos e quartzitos intercalados. Ocorrem também, metadolomitos com estruturas originais preservadas, como estromatólitos, pisólitos, marcas onduladas, gretas de contração, *tepees*, pisólitos, dobras convolutas, paleocanais, cavidades e brechas intraformacionais (Fiori 1990, 1992a, 1992b; Fiori e Gaspar 1993; Fiori e Salamuni 1995). O ambiente sedimentar associado é de uma plataforma carbonática, com deposição de terrígenos durante períodos de maré baixa e transport (Fiori 1990; Juscharcks 2006; Bahniuk 2007).

Juscharcks (2006), Bahniuk (2007) e Fairchild *et al.* (2015) descrevem diferentes estruturas associadas aos metadolomitos como: estratificação plano paralela e cruzada, esteiras microbianas, estromatólitos colunares, trombólitos e estromatólitos bifurcados. Os autores ainda atribuem a formação dessas fácies à atividade de microrganismos, deste modo seriam registros de microbialitos neoproterozoicos. Silva (2010) e Guimarães *et al.* (2002) descrevem os diferentes morfotipos estromatolíticos e correlacionam com as diferentes estruturas e litofácies descritas, possibilitando a interpretação paleoambiental, indicando um ambiente de intermarés de praias abertas, gerando diferentes tipos estromatolíticos em áreas de maior calma e exposição, com influência de ondas e/ou de tempestades.

O Conjunto Morro Grande é composto por alternâncias de quartzitos, filitos e metarritmitos com alto teor de material carbonoso, que Santos (2017) propõe ser matéria orgânica preservada, que refletiria, pela cristalinidade da ílita, a variação do grau metamórfico na unidade, ainda, localmente, ocorrem lentes de metadolomitos. Os metarritmitos são definidos pela variação de níveis com metarenito, metasilte e metargilito. Nos primeiros são observadas estratificações cruzadas, gretas, *tidal bundles*, *hummockys*, *linsens* e ciclos de granodecrescência ascendente. Os níveis argilosos são os ricos em material carbonoso e apresentam laminação plano paralela (Fiori 1990, 1992a, 1992b; Fiori e Gaspar 1993; Fiori e Salamuni 1995, Leandro 2016). Para Fiori (1990) o ambiente deposicional é marinho raso com forte influência de correntes de marés e períodos de ação de tempestade e Leandro (2016) interpreta como um ambiente estuarino períodos de exposição.

Os ambientes deposicionais da Formação Capiu foram evoluindo de plataforma rasa à intermediária, com posterior invasão de um delta, formando os depósitos do Conjunto Juruqui. Na porção intermediária da formação ocorre a deposição do Conjunto Rio Branco, em plataforma rasa com fortes variações de marés e tempestades. Por fim, a plataforma torna-se pelítica novamente e continua sendo dominada pela variação de marés, depositando o Conjunto Morro Grande no topo (Fiori 1990, Fiori e Gaspar 1993, Juscharcks 2006, Bahniuk 2007, Lange 2015, Leandro 2016).

A idade em que ocorreu essa deposição ainda é indefinida pela ausência de intercalações com rochas ígneas, sendo associada ao Meso ou Neoproterozoico. A idade de deposição 1,1 Ga é definida por Leandro (2016) a partir de zircão detrítico via SHRIMP (Chiodi Filho 1984; Siga Jr. 1995).

Contexto metamórfico-estrutural

A Formação Capiu está inserida em um contexto de superposição de eventos de deformação, elencados por Fiori (1990) na seguinte ordem: Sistema de Cavalcamento Açungui (SCA), Sistema de Dobramento Apiaí (SDA) e Sistema de

Transcorrência Lancinha (STL). Estes sistemas foram desenvolvidos de modo heterogêneo, permitindo a coexistência de faixas com preservação das estruturas sedimentares originais e faixas com formação de milonitos e cataclastos.

O SCA, primeiro evento deformacional atuante na Formação Capiuru, é de baixo ângulo, com deformação heterogênea e responsável pela aloctonia das camadas, pelo metamorfismo regional e pela organização estrutural devido à tectônica de cavalgamento, condicionando a organização da coluna estratigráfica. As camadas apresentam janelas preservadas em meio a falhas de empurrão, com vergência NW-SE, que geraram filonitização, ou seja, há justaposição de rochas com alta deformação com rochas praticamente indeformadas. As principais estruturas associadas a este evento são formadas por cisalhamento simples: dobra falhas, *duplex*, dobras fechadas e isoclinais, falhas de cavalgamento e retrocavalgamento, além das foliações S_1 e S_2 . S_1 é penetrativa, paralela ao bandamento composicional e definida pela orientação mineralógica. S_2 , por sua vez, é associada aos planos de cavalgamento de ocorrência local (Fiori 1990, 1991, 1992a, 1992b; Fiori e Gaspar 1993).

A Formação Capiuru tem registro de apenas uma fase de metamorfismo regional de grau fraco, fácies xisto verde, com diminuição do grau para nordeste, relacionada a transporte sub-horizontal ao longo dos planos de foliação. Além disso, são observadas xistosidades e clivagens ardosianas penetrativas com variação do espaçamento, derivadas de tectônica de baixo ângulo (Soares 1987; Campanha 1991).

Santos (2017) afirma que a tectônica de baixo ângulo é formada em condições de baixa temperatura (250-350°C), com preservação de minerais como caulinita e sepiolita. A autora ainda afirma que ocorrem zonas de alto *strain* associadas às imediações das zonas de cisalhamento, formadas durante o cisalhamento dúctil e dobramento recumbente, evidenciando o aumento do grau metamórfico em direção ao norte da unidade. Por fim, Santos (2017) define que as zonas de anquimetamorfismo estão associadas aos dobramentos e as zonas da fácies xisto verde às zonas de cisalhamento.

O SDA é responsável pelo dobramento em escala fractal das estruturas pré-existentes (S_0 , S_1 e S_2). São dobras abertas à fechadas, dificilmente isoclinais, com eixos sub-horizontais de direção NE-S, formando, localmente, planos de foliação, associados aos planos axiais verticalizados. Este evento é gerador das estruturas que mais se destacam nos mapas da Formação Capiuru, que são grandes antiformas e sinformas, como a Antiforma do Setuva e a Sinforma de Morro Grande (Fiori 1992a, 1992b; Fiori e Salamuni 1995; Fiori *et al.* 2003).

Zonas de Cisalhamento transcorrentes com direção preferencial entre N45E e N70E, observadas por todo o Terreno Curitiba, são associadas ao STL, com carácter dúctil/dúctil-rúptil e cinemática predominantemente dextral. São estruturas de escala crustal, de natureza aparentemente tardi-colisional, muitas vezes apresentando reativações. Associadas a STL ocorrem dobras escalonadas, falhas sintéticas e antitéticas, além de uma superfície de foliação não penetrativa. As principais estruturas associadas são: a falha da Lancinha, que marca a sutura entre os terrenos Curitiba e Apiaí, e a falha Morro Agudo, reconhecidas em campo por largas faixas miloníticas com lineações de estiramento mineral. Para alguns autores esta tectônica de alto ângulo controla a colocação de corpos graníticos tardi a pós-orogênicos (Fiori 1992a; Fiori e Salamuni 1995; Faleiros 2008; Cury *et al.* 2008).

2.3.6 Contexto geocronológico do Terreno Curitiba

Santos (2017) fez uma compilação dos principais dados geocronológicos para as unidades, previamente descritas, do Terreno Curitiba **Tabela 2**.

Tabela 2 – Idades para as principais unidades do Terreno Curitiba (Santos 2017).

Terreno Curitiba				
Unidade	Idade	Tipo	Método	Autor
Complexo Atuba	3.1-2.7 Ga.	Derivação	Sm-Nd	Siga Jr, 1995; Sato <i>et al.</i> , 2003 e 2009; Siga Jr <i>et al.</i> , 2007
	1.9-2.2 Ga.	Migmatização	U-Pb	
	0.645-633 Ga.	Anatexia	K-Ar	
Setuva	2.95 Ga.	Derivação	Sm-Nd	Yamato, 1999; Siga Jr <i>et al.</i> , 2007
	2.14 Ga.	Cristalização	U-Pb em zircão	
	0.586 Ga.	Colocação	K-Ar/ Ar-Ar (biotita)	
Complexo Turvo-Cajati	0.9 Ga.	Máxima Sedimentação	U-Pb em zircão detrítico	Faleiros e Campanha, 2007; Faleiros, 2008; Faleiros <i>et al.</i> , 2011b
	0.59-0.575 Ga.	Metamorfismo	U-Pb em zircão	
Capiru	1.1 Ga.	Máxima Sedimentação	U-Pb em zircão detrítico	Leandro, 2016

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para este trabalho, o entendimento e significado sedimentológico dos diferentes tipo de microbialitos é fundamental, para que seja possível caracterizar as condições ambientais e os processos biogeoquímicos envolvidos na formação dos metadolomitos da Formação Capiçu. Para que essa caracterização fosse possível, os resultados estratigráficos foram integrados com os químicos gerando um perfil quimioestratigráfico, que é a base para a interpretação. Portanto, fez-se necessário uma breve revisão sobre (a) microbialitos, (b) fracionamento isotópico e (c) quimioestratigrafia neoproterozoica.

3.1 MICROBIALITOS

Microbialitos foram definidos por Bourne e Moore (1987) como depósitos organossedimentares que se desenvolvem pela ação da comunidade microbial bentônica, a partir do trapeamento e aglutinamento de sedimentos detríticos e/ou precipitação mineral *in situ*. O termo microbialito é amplamente utilizado para descrever carbonatos estromatolíticos, trombolíticos, dendríticos e com estruturas similares, geralmente ocorrendo como domos e colunas, em mares e lagos rasos (Riding 2011).

Os microrganismos atuantes na formação dos microbialitos são predominantemente diatomáceas, clorófitas, rodófitas, cianobactérias, *archeas* e bactérias (Riding 1991), compondo predominantemente organismos procariotas. Os procariotas dominavam o ambiente Proterozoico, constituindo uma biota ideal para a formação de microbialitos. No Fanerozoico, com a maior proliferação de eucariontes, iniciou-se tanto a competição por espaço e substrato, como a produção de bioclastos e biomineralização. Houve, então, declínio no desenvolvimento dos microbialitos, de modo que em ambientes modernos o registro é escasso e geralmente associado a ambientes restritos (Riding 1991, Dupraz *et al.* 2009, Warren *et al.* 2013). Deste modo, os primeiros ecossistemas a serem descritos na Terra são os chamados *microbial mats* (tapetes microbianos) arqueanos, que influenciaram o quimismo do planeta a partir de processos metabólicos como fotossíntese, amonificação, sulfato-redução e denitrificação, que geraram a sintetização do oxigênio e alteração das condições de redox do planeta (Dupraz *et al.* 2009).

A mineralização a partir de organismos vivos é dividida em biomineralização e organomineralização, de modo que: *biominerais* são formados por organismos vivos e são compostos tanto pela porção orgânica como pela mineral, portanto são os produtos da incorporação de elementos em organismos vivos com controle biológico; *organominerais* são formados com a interação de polímeros orgânicos, biorgânicos e compostos orgânicos não biológicos, sem a evidência direta de controle esquelético, intracelular ou extracelular (Dupraz *et al.* 2009). Deste modo, Perry *et al.* (2007) ainda classifica o biomineral como evidência direta de vida e o organomineral como evidência indireta. Quando a precipitação é controlada apenas pela supersaturação dos íons formadores do carbonato, é chamada de precipitação *inorgânica*.

Os biominerais apresentam propriedades específicas como forma, tamanho, cristalinidade, composição de elementos traços e isotópicas (Weiner e Dove 2003). Os organominerais são mais variáveis, pois dependem de um conjunto de fatores, denominados por Dupraz *et al.* (2009) de “alcalinidade motora”, que englobam a ação

do metabolismo dos microrganismos e as condições ambientais, que afetam o índice de saturação do carbonato. Também dependem de uma matriz orgânica composta de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) gerada pelos micro-organismos, que age como nucleadora de carbonatos ou como armadilha para o aprisionamento das partículas livres. A precipitação ocorre quando a disponibilidade de cátions no meio excede a capacidade de absorção de íons no EPS, principalmente bivalentes como o Ca^{2+} (Dupraz *et al.* 2004).

A organomineralização pode ser subdividida em induzida e influenciada, a partir da contribuição biológica na precipitação (Dupraz *et al.* 2009). De modo que, quando o organismo é o agente ativo da precipitação é denominada induzida, quando as condições ambientais controlam a deposição é denominada influenciada (Dupraz *et al.* 2009).

Os depósitos minerais resultantes de organomineralização podem ser divididos por sua macro estrutura em quatro principais: estromatólito (Kalkowsky 1908 *apud* Riding 1999), trombólito (Aitken 1967), leiólito (Braga *et al.* 1995) e dendrólito (Riding 1991) (**Fig. 6**). Ainda dentro dessas categorias, Braga *et al.* (1995) definem que a macro estrutura pode ser classificada em três subcategorias de acordo com seu grau de desenvolvimento: (a) distinta (b) rude/crua (c) difusa, com o declínio da definição da estrutura. Os quatro tipos de depósitos microbiais podem ser formados pelo mesmo processo acrescional. A diferença na macro estrutura decorre muito mais do estilo e regularidade de acreção e dos diferentes organismos atuantes da precipitação. São três fatores principais para ocorrência de tipos distintos de microrganismos: (a) a profundidade; (b) presença de sedimentos suspensos e (c) iluminação (Braga *et al.* 1995). Deste modo, o termo microbialito é recomendável quando objetiva-se estudar depósitos microbiais como um todo e não apenas uma de suas subclasses (Riding 1999).

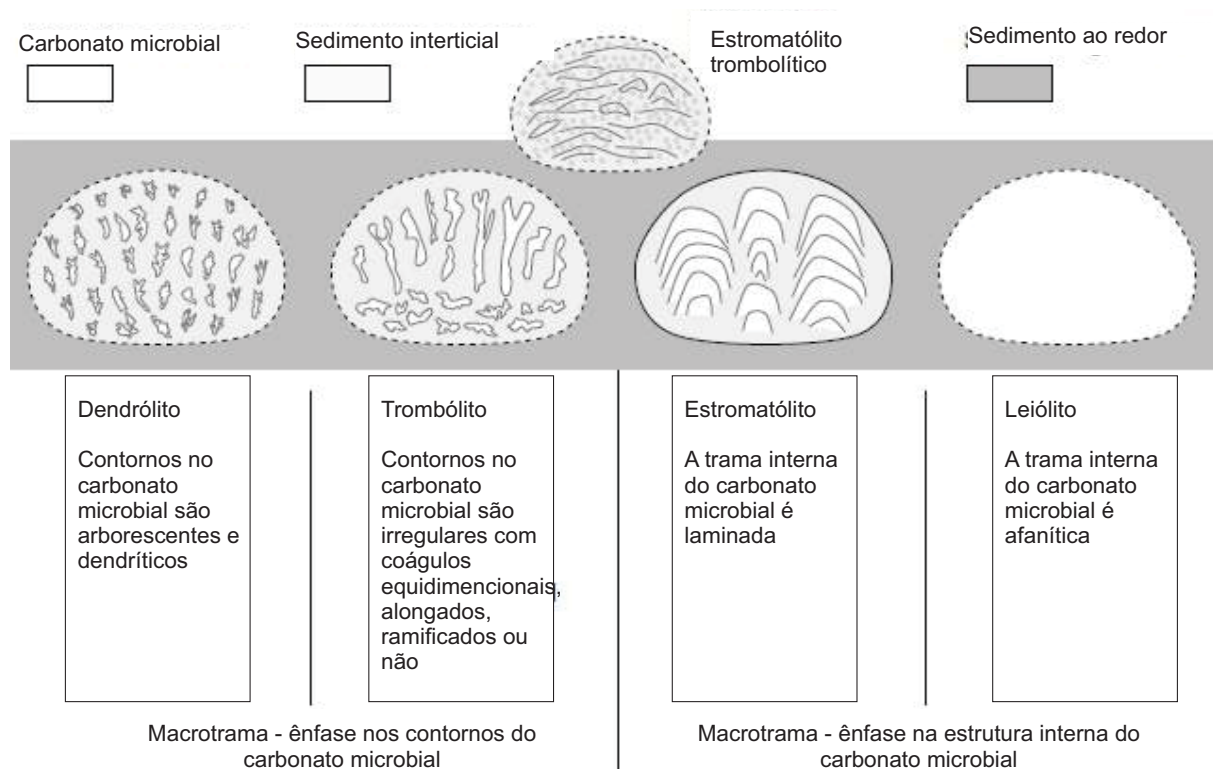


Figura 6 – Principais tipos de depósitos microbiais carbonáticos bentônicos definidos por sua macrotrama (Modificado de Riding 2011).

Riding (1991) aponta o trapeamento de sedimentos como um dos processos que mais produzem depósitos microbiais. As partículas são retidas por adesão na mucilagem produzida por microrganismos (EPS), ou por obstrução física gerada pelos organismos, gerando um crescimento vertical intrinsecamente associado ao desenvolvimento da colônia microbiana. O autor indica que as partículas aderidas são preferencialmente mais finas que areia, pois as mais grossas podem ameaçar a sobrevivência da colônia microbiana. O mesmo ainda afirma que o trapeamento de sedimentos é favorecido em lagos, mares rasos e quando a calcificação não é dominante.

Bosak *et al.* (2013a) apontam que depósitos carbonáticos antigos têm um amplo registro fóssilífero em ambientes supramaré à inframaré. Os autores atribuem formação associada à ação microbiana, por vezes chamada de redes filamentosas de EPS e/ou precipitação carbonática em superfície orgânica. Além disso, os autores indicam que estes processos vem construindo estromatólitos desde o início do Arqueano. A preservação destes fósseis microbiais em carbonatos ocorre, segundo Fairchild (1991), principalmente devido à alta capacidade de cimentação inicial em áreas carbonáticas.

Vasconcelos *et al.* (2006) indicam a Lagoa Vermelha (RJ) como análogo de pequeno porte das condições ambientais no precambriano, sugerindo que a precipitação carbonática ocorre *in situ* por processos metabólicos que, associados à mudança na alcalinidade, são responsáveis pela precipitação. Deste modo, os processos fotossintéticos e a respiração aeróbica geram a precipitação calcítica, e a oxidação sulfídica em conjunto a sulfato redução induzem processos diagenéticos promovendo a precipitação de *high magnesium calcite* e Ca-Dolomita.

Na interpretação de ambientes deposicionais precambrianos, muitas vezes os carbonatos são interpretados como de origem plataformar, com sucessões espessas de carbonatos associados à águas rasas. (Tucker e Wright 1990). Essas plataformas carbonáticas são subdivididas em diversas categorias, entre elas: (1) *rimmed shelves*, plataforma rasa com circulação de água restrita por barreiras, baixa energia de ondas, delimitada por talude pronunciado com águas profundas (ex. Grande barreira de recifes da Flórida); (2) *carbonate ramp*, apresenta uma gradação de fácies de proximal com ação de ondas a distais de baixa energia e alta profundidade (ex. Shark Bay e Bahamas) (Tucker e Wright 1990). Em plataformas de rampa carbonática a ação da maré pode exercer controle no desenvolvimento de microbialitos, sendo um dos processos de suma importância, como em *Andros Island* (Bahamas), onde os microbialitos são desenvolvidos em zonas de supramaré e intramaré. Estes canais retrabalham e rompem os estromatólitos (Tucker e Wright 1990).

Estudando as lagoas quaternárias, Silva *et al.* (2008) apontam três estágios para o desenvolvimento de estromatólitos. Primeiramente a formação das esteiras microbianas, que servem como substrato, seguido dos estromatólitos estratiformes e, por último, estromatólitos colunares individuais contínuos. Para os autores as esteiras são constituídas por espécies de cianobactérias esféricas e filamentosas que formam os depósitos orgânicos.

3.1.1 Estromatólitos

O termo estromatólito foi introduzido por Kalkowsky (1908 *apud* Riding 1999) que já ressaltava dois aspectos diagnósticos dos estromatólitos: a natureza orgânica e a estrutura laminada. A evolução do termo estromatólito está entrelaçada ao

entendimento dos microbialitos, a definição mais aceita atualmente é de Riding (1991) que os denomina como depósitos microbiais laminados bentônicos.

Os estromatólitos são formados pelo crescimento de comunidades microbiais que precipitam e/ou trapeiam materiais inorgânicos, necessitando de ambientes relativamente calmos para seu desenvolvimento (Semikhatov *et al.* 1979). Segundo os critérios de Braga *et al.* (1995), o estilo de acresção dos estromatólitos é uniforme, favorecido por suprimento regular, temporalmente e espacialmente, de sedimentos bem selecionados e pela homogeneidade da colônia microbiana. Por fim, quando em ambientes de baixa energia com ausência de organismos com carapaça e escavadores, comuns no Precambriano.

Os estromatólitos são imóveis e ascendem a partir de um ponto ou superfície de iniciação. A laminação interna demarca seu crescimento e é comum encontrar partículas de detritos na laminação, isso porque é formada, segundo Fairchild (1991), pela acresção vertical por trapeamento de sedimentos e pelo crescimento microbiano, alternando lâminas ricas em material orgânico e lâminas ricas em detritos.

A biogenicidade do estromatólito pode ser observada pela laminação interna, de modo que quando as lâminas são regulares e com limites abruptos associa-se à ambiente subaquoso e/ou origem não biogênica, quando crenulada e com limites difusos indica origem biogênica e/ou momentos de exposição. Outras características que indicam a biogenicidade são: relação sin-sedimentar com o acamamento, laminação convexa e composição química essencialmente carbonática (Awrmik *et al.* 1983, Kennard e James 1986).

No precambriano os depósitos carbonáticos estromatolíticos são abundantes e com variedade morfológica, em resposta ao desenvolvimento de crosta continental e evolução das cianobactérias, fornecendo um ambiente ideal para desenvolvimento de estromatólitos, além de não haverem organismos competidores de substrato e pastadores (Riding 1991). Peters *et al.* (2017) estudaram a diversificação e declínio de estromatólitos em ambientes marinhos rasos e não chegaram a uma correlação positiva entre extinções em massa de metazoários e estromatólitos. Em contrapartida, entre a variação morfológica e camadas dolomíticas há uma correlação positiva, principalmente no Proterozoico, indicando que a formação de variedades estromatolíticas está associada aos fatores formadores de dolomitas, sendo elas primárias (Vasconcelos *et al.* 2006) ou secundárias.

Quanto a comparação de dados antigos com modernos, a dificuldade ocorre por microbialitos precambrianos terem acresção em ambientes marinhos diversificados e quimismo na água, perfil de redox e ecologia diferente dos atuais (Bosak *et al.* 2013b). As morfologias são distintas em diferentes períodos. Atualmente a largura é predominantemente maior que 20 cm e estromatólitos bifurcados ou cônicos são raros, enquanto nos registros antigos apenas 5% têm largura maior que 30cm, são comumente bifurcados e espécimes cônicos ocorrem com abundância até o neoproterozoico (Bosak *et al.* 2013b). Contudo são comuns propostas de ambientes modernos análogos, principalmente em condições restritas e com condições extremas, como proposto por Vasconcelos *et al.* (2006), na Lagoa Vermelha.

Modelos deposicionais são propostos pelo morfotipos e “nome científico” dos estromatólitos. A **figura 7** mostra um exemplo proposto por Guhey *et al.* (2011).

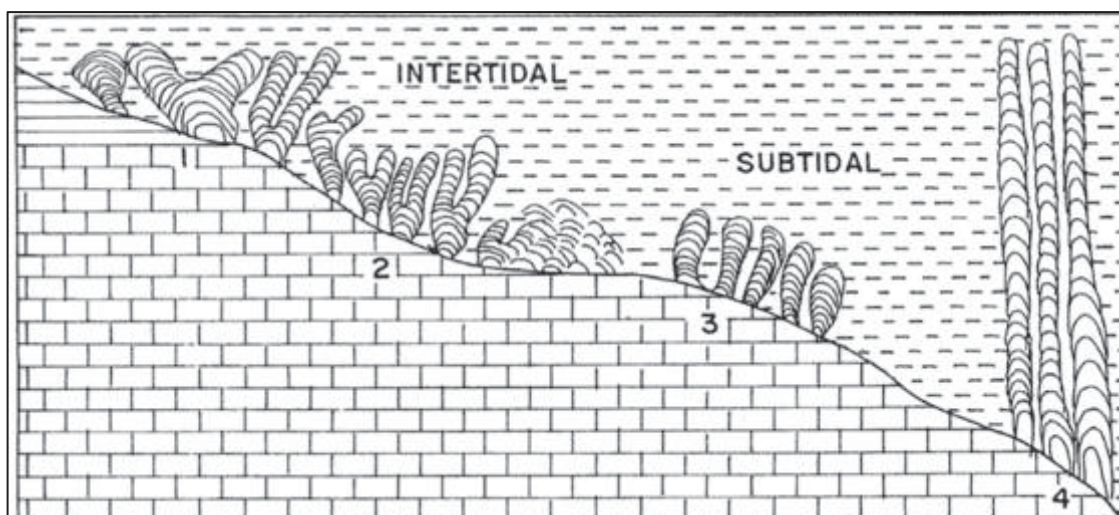


Figura 7 – Assembleia estromatolítica composta, da esquerda para a direita, pelos tipos: *Collonnella laminata* Komar, *Gymnosolem furcatus* Komar, *Kussiella enigmática* Raaben e *Boxonia Pertaknurra* Walter; associado ao ambiente de formação da Bacia Indravati – Índia (Guhey et al. 2011).

3.1.2 Trombólitos

O termo trombólito cunhado por Aitken (1967) ainda é muito especulado quanto a sua definição e gênese. A definição mais aceita é de Riding (1991) que atribui trombólito a qualquer depósito que seja aparentemente microbial, com trama coagulada e sem laminação evidente. Deste modo, os trombólitos são formados por coágulos (*clots*), semelhantes a grumos, tipicamente escuros, sem geometria e arranjo definidos, envoltos por matriz.

Braga *et al.* (1995) sugerem formas distintas de formação de trombólitos, sendo tanto primárias como secundárias. Primeiramente reforçam a proposta de Kennard e James (1986) de que os *clots* são comumente formados por calcificação *in situ* de comunidades microbiais dominadas por cocóides. Apontam também que é possível os trombólitos serem formados por aglutinação irregular e complexa, calcificação microbial, incrustação esquelética, processos erosivos e bioturbações. Ainda segundo Braga *et al.* (1995), o estilo de acreção dos trombólitos é desigual e episódico, favorecido por suprimento irregular e não uniforme de sedimentos mal selecionados, em ambiente de alta energia, assim como pela variedade da colônia microbial, pela presença de organismos com carapaça e escavadores.

Os primeiros trombólitos descritos datam 1,9 Ga (Kah e Grotzinger 1992), contudo registros antigos são escassos, sendo abundantes no Cambriano com declínio no meio do Ordoviciano. Sua distribuição estaria associada a dois fatores principais: (1) aparecimento de micróbios calcários no início do Fanerozoico e (2) pela competição de nicho ecológico pelo aparecimento de metazoários com esqueletos e de predadores como moluscos (Kennard e James 1986).

3.1.3 Dendrólitos

São depósitos microbiais biomineralizados não laminados, com trama predominante dendrítica, geralmente formados por rápida calcificação e cimentação de organismos arborescentes. Estes depósitos tendem a formar domos e colunas com

camadas grossas e trama arborescente vertical ou incompleta (Riding 1991). Não há registro mais antigo do que Cambriano e são comuns no Ordoviciano, final do Devoniano e início do Carbonífero (Riding 1991).

3.1.4 Leiólitos

Foram definidos por Braga *et al.* (1995) como depósitos microbiais desprovidos de macro estrutura. São compostos predominantemente por micrita sem arranjo preferencial, por vezes formando domos que internamente não são estruturados, comumente associados a bancos oolíticos (Braga *et al.* 1995).

Segundo os critérios de Braga *et al.* (1995) o estilo de acreção dos leiólitos é uniforme e constante, favorecido por suprimento uniforme e estável de sedimentos bem selecionados, homogeneidade da colônia microbiana, pela ausência de organismos com carapaça e escavadores e pelo ambiente de alta energia.

3.2 GEOLOGIA ISOTÓPICA

Os isótopos estáveis são assim chamados por possuírem mesmo número de prótons e massa atômica (prótons e nêutrons) diferente. A razão isotópica é expressa pela relação entre o isótopo mais raro e o mais abundante, de modo que os mais leves, com menor massa atômica, geralmente são mais abundantes e os pesados, com maior massa, os mais raros (**Tabela 3**). Para o estudo isotópico é imprescindível o entendimento do comportamento dos elementos e seu fracionamento isotópico, com as diferenciações entre ambientes e contextos geológicos distintos.

Tabela 3 – Variação dos isótopos estáveis de Carbono e Oxigênio de acordo com Meija *et al.* (2016)

Carbono	Oxigênio
$^{12}\text{C} = 98,8922\%$	$^{16}\text{O} = 99,76206\%$
$^{13}\text{C} = 1,1078\%$	$^{17}\text{O} = 0,0379\%$
	$^{18}\text{O} = 0,20004\%$

O fracionamento isotópico é o enriquecimento ou empobrecimento de um isótopo em relação a outro, como consequência de processos separação, purificação, difusão, evaporação, condensação e congelamento. São dois os principais tipos de reações de trocas isotópicas: a termodinâmica e a cinética (Faure 1977; Hoefs 2009).

As reações termodinâmicas são as principais controladoras do fracionamento isotópico do oxigênio, de modo que nos processos evaporativos e difusivos o isótopo leve desloca-se mais rapidamente por ser mais reativo, fazendo com que seja preferencialmente associado à fase vapor, enriquecendo o vapor em isótopos leves, ocorrendo o contrário na fase residual, a fase líquida. As reações cinéticas, por sua vez, são as principais controladoras do fracionamento do carbono, de modo que ocorrem como reações unidirecionais sensíveis à massa atômica de uma posição específica, enriquecendo os produtos da reação em isótopos leves, como na fotossíntese (Faure 1977; Hoefs 2009).

3.2.1 Isótopos de Carbono

O carbono (C) ocorre em uma variedade de compostos naturais e sintéticos na Terra. Dependendo das condições de formação pode ser observado de forma amorfa ou cristalina, como grafite e diamante, por exemplo. O carbono tem dois isótopos estáveis com abundâncias médias determinadas por Meija *et al.* (2016), vide **tabela 3**.

São dois os principais reservatórios de carbono: (1) carbonatos sedimentares, principalmente marinhos; (2) matéria orgânica biogênica, oriunda de organismos. Ambos apresentam características isotópicas distintas devido a ação de diferentes mecanismos. Em carbonatos sedimentares o principal meio de troca isotópica é o sistema “CO₂ atmosférico – bicarbonato dissolvido na água – carbonato sólido”, que leva o enriquecimento em ¹³C no sólido (~δ¹³C 0‰). No material orgânico o efeito cinético durante a fotossíntese é o principal controlador, que concentra ¹²C na glicose sintetizada, depletando ¹³C no organismo (~δ¹³C -25‰). Assim, em ambientes marinhos com alta produtividade fotossintética os valores de δ¹³C nos carbonatos associados são mais positivos. A **Figura 8** mostra a composição isotópica média dos principais reservatórios de carbono na Terra (Hoefs 2009).

Machado (2003) aponta diferentes estudos feitos para identificação de padrões de δ¹³C em diferentes ambientes, tendo o fracionamento diferenciado em função do tipo do organismo fotossintetizante e do ambiente de precipitação carbonática. Deste modo, em ambientes marinhos rasos e costeiros, o valor do δ¹³C depende da contribuição marinha, continental e biológica, sendo possível traçar os momentos com maior ação de um ou de outro (Machado 2003, Hoefs 2009). Por fim, Hoefs (2009) aponta que diferentes minerais carbonáticos apresentam um fracionamento isotópico distinto, controlado pela temperatura, e a abundância relativa das espécies minerais é dependente do pH.

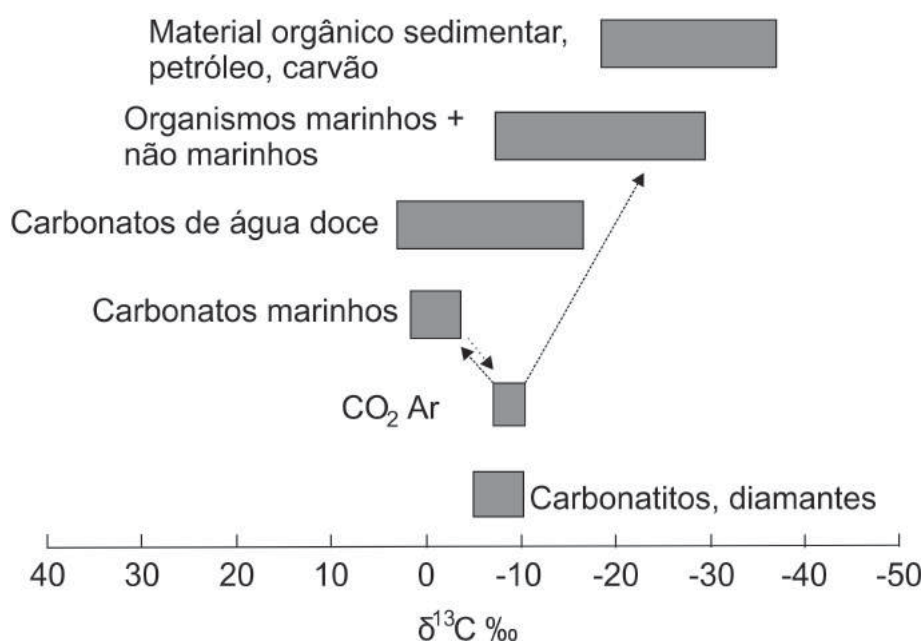


Figura 8– Composição isotópica média dos principais reservatórios de carbono da Terra (modificado de Hoefs 2009).

3.2.2 Isótopos de Oxigênio

O oxigênio (O) é o elemento mais abundante da Terra, com três isótopos estáveis naturais, ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O , que apresentam abundância relativa observada na **tabela 3**, no qual o isótopo de massa 17 é o mais raro, seguido do de massa 18. A **Figura 9** mostra a composição isotópica média dos principais reservatórios de oxigênio na Terra.

O principal fator de fracionamento do O é a temperatura, que influencia diretamente a evaporação, condensação e congelamento, possibilitando que os isótopos de oxigênio circulem pelos ambientes climáticos, ocorrendo o fracionamento sempre em que se estiver em uma fase de transição. Neste processo, em um ambiente marinho o ^{16}O é preferencialmente evaporado e o ^{18}O permanece na fase líquida, enriquecendo a água em isótopo pesado, o vapor d'água quando condensado concentra o ^{18}O , da fase vapor na fase condensada. Por exemplo na água da chuva o $\delta^{18}\text{O}$ é função do fracionamento do vapor d'água remanescente na nuvem. Portanto os isótopos de oxigênio são indicadores paleoambientais e paleoclimáticos (Machado 2003; Hoefs 2009).

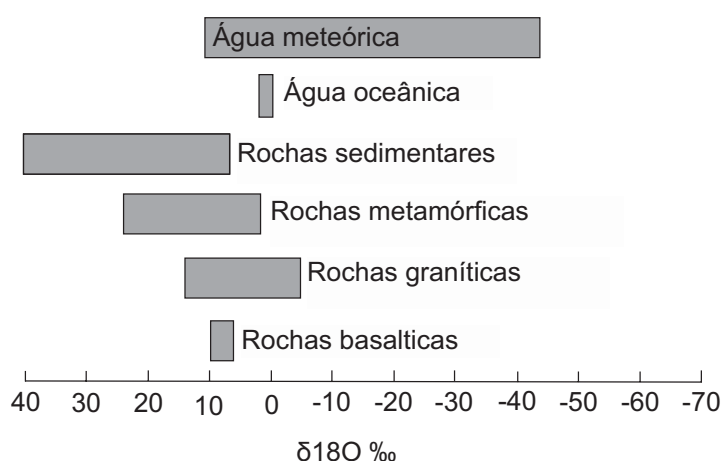


Figura 9 – Composição isotópica média dos principais reservatórios de oxigênio da Terra (modificado de Hoefs 2009).

3.3 QUIMIOESTRATIGRAFIA NEOPROTEROZOICA

A quimioestratigrafia ou estratigrafia química é o estudo da composição dos sedimentos e suas variações, de modo que os sinais obtidos são geralmente reflexos do quimismo da água do mar ou do paleoambiente no momento da deposição rochosa, sendo por outras vezes utilizados como indicadores de proveniência ou de indicativos de eventos posteriores (Halverson *et al.* 2010). A quimioestratigrafia é uma ferramenta comumente aplicada na correlação de bacias e seções globais, com ênfase nas com registro fóssil escasso, como no caso de bacias pré-cambrianas (Myrrow e Grotzinger 2000). Ou seja, auxilia na delimitação quantitativa de mudanças ambientais e tectônicas, tanto espacialmente como temporalmente em locais sem registro bioestratigráfico bem determinado (Halverson *et al.* 2010).

Os depósitos carbonáticos são comumente encontrados como coberturas de sucessões associadas a depósitos glaciais neoproterozoicos, quando são denominados como *cap carbonates*, resultado do degelo, aquecimento e subida do nível do mar posterior a uma intensa glaciação (Hoffman *et al.* 1998). Durante o Neoproterozoico, evidências paleomagnéticas indicam que as camadas de gelo cobriram até mesmo baixas latitudes, que para autores como Hoffman *et al.* (1998) fizeram a superfície do planeta ser totalmente recoberta por gelo, sugerindo a hipótese do *Snowball Earth*. Os fatores que auxiliaram para que esse evento ocorresse em escala global no Neoproterozoico foram a baixa atividade da luminosidade solar, a eficiência no soterramento do carbono, baixa produção de nutrientes, oceanos mais redutores, atmosfera com menor concentração de CO₂ e a quebra do supercontinente Rodínia. O *Snowball Earth* é associado a três grandes glaciações: Sturtiniana no Eocriogeniano (717-680 Ma), Marinoana no Neocriogeniano (650-635 Ma) e Gaskiers no Mesoediacarano (579,6-579,8 Ma) (Kirschvink 1992; Hoffman *et al.* 1998, Halverson *et al.* 2007).

Eriksson *et al.* (1998) ressaltam que ao fazer a modelagem paleoambiental em sequências precambrianas de ambiente plataformar, deve-se considerar que as plataformas são mais amplas e com menor declividade que as atuais, porém com semelhanças aos análogos modernos. Bosak *et al.* (2013a) apontam que em depósitos carbonáticos neoproterozoicos as fácies microbiais são muito comuns e com grande diversidade de tamanhos, texturas e formas. Como o desenvolvimento destes dependem de características químicas, físicas e biológicas, os microbialitos podem ser utilizados como traçadores de paleoambiente e registram os *trends* químicos do ambiente deposicional. Para Nutmann *et al.* (2016) as pesquisas nas assinaturas químicas estão intrinsicamente associadas a propensão de rochas carbonáticas, à deformação dúctil e recristalização durante orogenias, não sendo comum a preservação do quimismo e transposição da estrutura primária.

Os depósitos carbonáticos de diferentes localidades são estudados para correlação estratigráfica e determinação de idades de rochas neoproterozoicas. Os dados obtidos por diferentes autores são compilados e publicados na forma de curvas padrões, estas para isótopos estáveis como $\delta^{13}\text{C}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (**Fig. 10**), além de outras variantes químicas como a especiação do Fe e a concentração do Mo e de ETR+Y. Estas curvas estão em constante evolução, refletindo o aprimoramento das técnicas utilizadas para análises, disponibilidade de novos dados e novos métodos de interpretação e tratamento do sinal isotópico analisado (Veizer e Compston 1976; Jacobsen e Kaufman 1999; Melezhik *et al.* 2001; Halverson 2005; Halverson *et al.* 2007; Frimmel 2009; Veizer 2009; Halverson *et al.* 2010).

Halverson *et al.* (2007, 2010) apontam características quimioestratigráficas do Neoproterozoico, como as razões médias de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, que são baixas no início <0,7060, com aumento gradual. Ao longo da Era ocorrem picos de elevação chegando a 0,7085, associados à mudanças bioquímicas geradas por variações climáticas neoproterozoicas. São caracterizadas razões de estrôncio específicas para os diferentes eventos climáticos, como valores entre 0,7067-0,7069 para a glaciação Sturtiniana, entre 0,7071 e 0,7073 para a Marinoana e um aumento de 0,7073 para 0,7085 no Ediacarano, glaciação Gaskiers.

O $\delta^{13}\text{C}$ apresentou grande amplitude de variação no Neoproterozoico, mas mesmo assim permaneceu alto praticamente durante toda Era (>5‰), com anomalias muito negativas após os períodos glaciais e no limite do precambriano. Neste mesmo limite ocorre um aumento significativo do $\Delta^{34}\text{S}$, devido a oxigenação da biosfera. O

$\Delta^{34}\text{S}$ é a diferença dos $\delta^{34}\text{S}$ de sulfatos, indicando a composição da água, e o $\delta^{34}\text{S}$ de sulfeto ($\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$), indicando a redução bacteriana. O $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}}$ apresenta *trend* similar ao do $\delta^{13}\text{C}$, com declínio em períodos glaciais e valores muito positivos em *cap carbonates* (Halverson *et al.* 2007, Halverson *et al.* 2010). Halverson e Zhou (2011) compilam dados de anomalias de $\delta^{13}\text{C}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ associadas ao Neoproterozoico, as localidades em que os dados foram coletados e os respectivos autores que estudaram cada unidade.

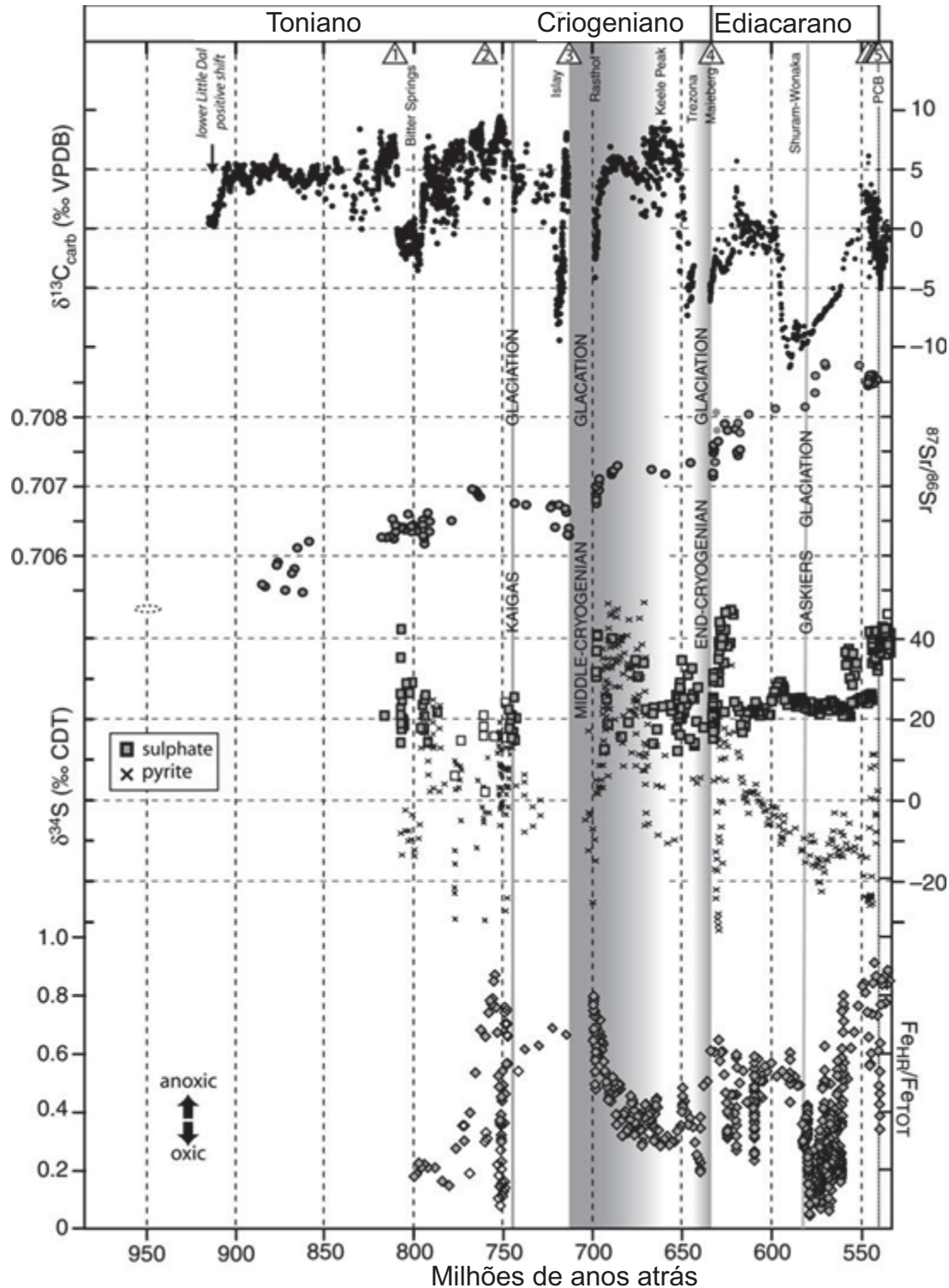


Figura 10 – Curva de evolução isotópica do carbono, do estrôncio, enxofre e especificação do ferro nos oceanos durante o Neoproterozoico (Modificado de Halverson e Zhou 2011).

Melezhik *et al.* (2001) apontam que alterações pós deposicionais podem alterar valores dos elementos e razões utilizadas nas correlações quimioestratigráficas. Deste modo, é fundamental o estudo sedimentológico e geoquímico para o entendimento dos processos e ambientes deposicionais e processos pós deposicionais, que poderiam alterar o registro isotópico.

Razões elementares foram estabelecidas para avaliar a preservação do sinal isotópico primário, para Kaufman e Knoll (1995) o $\delta^{13}\text{C}$ está preservado quando a razão Mn/Sr é menor que 10, Fölling e Frimmel (2002) adicionaram outros fatores, como Fe/Sr <50 e $\delta^{18}\text{O}$ > -10‰. Para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ os parâmetros de Fölling e Frimmel (2002) são $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ < 0,001, Mn/Sr < 0,5, Fe/Sr <3 e Ca/Sr <1000. E por fim, Halverson *et al.* (2007) propõem que para melhores resultados de análises isotópicas de Sr sejam usados carbonatos com teores maiores que 300 ppm e razões Mn/Sr baixas, pois o Mn tende a aumentar com a diagênese.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos necessários para realização deste trabalho compreendem etapas de campo, laboratoriais e de escritório. Os procedimentos utilizados são descritos a seguir.

4.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica compreendeu quatro etapas: (1) revisão do contexto geotectônico e geocronológico do Cinturão Ribeira Meridional; (2) revisão do contexto geológico da Formação Capiu; (3) levantamento das condições químicas associadas aos mares neoproterozoicos e determinação das curvas de correlação a serem usadas; (4) revisão dos diferentes tipos de microbialitos e das condições de formação.

4.2 LEVANTAMENTOS DE CAMPO

As atividades de campo foram posicionadas em alvos específicos na região de Colombo – PR, onde são observadas exposições contínuas dos metadolomitos com registros sedimentares parcialmente preservados. As etapas de campo tiveram como objetivo o levantamento de perfis estratigráficos e seções geológicas detalhadas, com a caracterização estrutural e análise faciológica, orientando a coleta de amostras para análises laboratoriais, de modo que estas fossem selecionadas nas áreas mais homogêneas, sem veios, vênulas, falhas/fraturas e recristalizações minerais. As amostras foram coletadas ao menos a cada cinco metros, exceto em áreas com feições microbiais preservadas, nas quais a coleta foi realizada a cada metro abrangendo toda variação faciológica, como indicado por Myrrow e Grotzinger (2000).

Nas etapas de campo buscou-se responder algumas perguntas sugeridas por Preiss (1976) para caracterização de estromatólitos, como (1) Qual é a espessura da camada estromatolítica? (2) É composta por um único ciclo estromatolítico ou vários ciclos superimpostos? (3) Qual a extensão lateral da camada? (4) Qual é a litologia dos estromatólitos e sedimentos associados? (5) Como é a morfologia das camadas estromatolíticas? (6) Qual é a orientação entre as colunas estromatolíticas?

Para a caracterização morfológica e correlações bioestratigráficas em sequências carbonáticas precambrianas utilizou-se do “guia de caracterização morfológica” e da nomenclatura biológica para diferentes morfologias estromatolíticas. Assim, o nome biológico “espécie” estaria associado à forma do estromatólito e o “gênero” estaria associado ao grupo (Fairchild 2015, Fairchild e Sanchez 2015).

4.3 ANÁLISE ESTRUTURAL E ESTRATIGRÁFICA

A Formação Capiu apresenta superimposição de eventos deformacionais, dificultando a observação da continuidade lateral, do empilhamento e geometria original das camadas. Para responder as perguntas de Preiss (1976), foi necessária a

construção de perfis estratigráficos de detalhe, em locais com exposição contínua, como a Pedreira Motin Pavin, e comparação com outras localidades.

A construção deste é feita com auxílio do *software* SedLog de Zervas *et al.* (2009) e CorelDRAW, possibilitando análise faciológica e do empilhamento sedimentar. Os perfis foram construídos com o controle da metragem por trena, analisando camadas com espessura compatível com a escala adotada. Quando a porção observada apresentou espessura menor do que a mínima para a escala adotada, mas contendo estruturas preservadas, alvo desse estudo, a análise foi feita com maior detalhe.

Devido o mergulho das camadas as espessuras medidas são aparentes. Para a correção foram utilizadas razões trigonométricas, aplicando a seguinte fórmula:

$$Er = Em * \text{sen } y$$

Na qual Er = Espessura real; Em = Espessura medida e $\text{sen } y$ = mergulho das camadas.

A classificação e nomenclatura das foliações foram feitas com base nos critérios de Brodie *et al.* (2011). Os dados das estruturas tectônicas foram tratados em estereogramas setorizados no *software* OpenStereo, possibilitando o entendimento da disposição estrutural do conjunto.

4.4 ANÁLISES PETROGRÁFICAS

A análise petrográfica dos metadolomitos foi controlada pelos perfis estratigráficos construídos, com o objetivo de caracterizar e compreender as estruturas sedimentares, as feições tectônicas, a paragénese mineral e a intensidade do metamorfismo, buscando feições diagnósticas dos processos sedimentares e metamórficos. O preparo das amostras e confecção das lâminas delgadas foi realizado no LAMIR-UFPR – Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná, assim como as descrições em lupas de mão e microscópio petrográfico óptico (Axio Zeiss Imager A.2) e as capturas de imagem adquiridas com a câmera acoplada AxioCam MRc.

4.5 ANÁLISES POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) tiveram como objetivo identificar as fases minerais presentes nas diferentes porções dos perfis estratigráficos.

A difração é um processo resultante da dispersão de raios X pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda, de modo a ser dependente das posições e intensidades das linhas de difração. Assim, é uma propriedade física fundamental da substância que é utilizada não apenas para a identificação de minerais, materiais e fases distintas, mas também para o estudo de sua estrutura cristalina (Gomes *et al.* 1984).

O raio X excita um elétron do cristal analisado, que dispersa o feixe incidente. A combinação de ondas difratadas pelos elétrons do átomo definem a intensidade da dispersão. Como a posição das reflexões e as intensidades relativas são características da estrutura cristalina de cada mineral, é necessário que seja medido

mais que apenas uma face da estrutura cristalina do mineral (hkl), determinando a distância interplanar destas (d_{hkl}). Esta distância, associada ao ângulo de reflexão (θ) entre o feixe incidente e os planos reticulares, resulta na identificação do mineral. Ambas as medidas foram feitas pelo detector do equipamento e expressas através de picos que se destacam da linha de base (*background*), registrados em forma de difratograma (Gomes *et al.* 1984; Gobbo 2009).

81 amostras foram preparadas em pó total, seguindo a rotina de secagem, quarteamento (30 g), moagem (30 g), confecção da pastilha prensada com pó não orientado e em seguida foram analisadas. Estas análises foram feitas no Difratorômetro de Raios X, marca PANalytical modelo EMPYREAN com detector X'Celerator. O *software* para interpretação utilizado é o *X'Pert High Score Plus*, banco de dados PDF-2, com ânodo de Cu $K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$), gerador de tensão e corrente, respectivamente, ajustados para 40 kV e 40 mA e com faixa de varredura de $3.0 - 70^\circ 2\theta$.

4.6 ANÁLISES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A análise de fluorescência de raios X determina a composição química da amostra analisada. Estes resultados são relacionados aos dados das diferentes composições mineralógicas e fases minerais obtidos no DRX. Utiliza-se esta técnica para determinações químicas quantitativas nas diferentes porções dos perfis, para entendimento dos controles geoquímicos dos metadolomitos da área de estudo.

A técnica se baseia em uma emissão de irradiação de raios X fluorescentes por elétrons excitados a partir de um feixe de raios X. A incidência gera uma absorção da radiação primária e emissão de radiação secundária, ocorrendo pela absorção de energia de um elétron que o expelle da estrutura atômica, sendo este um elétron de uma camada eletrônica interna. O átomo tende a voltar a sua estrutura original, para isso é necessário que um elétron de uma camada mais externa migre para a camada interna que perdeu o elétron. Como este apresenta maior energia que o outro, a diferença é liberada em um efeito fotoelétrico (Gomes *et al.* 1984; Brouwer 2010).

Ao obter os ângulos de reflexão e as intensidades da radiação secundária, é possível analisar quais são os elementos químicos do material analisado e sua quantidade, pois esses fatores são característicos para cada elemento (Gomes *et al.* 1984; Brouwer 2010). Para a identificação dos elementos os fatores são comparados com padrões de referências (Rollinson 1993).

As amostras (81) foram preparadas pela rotina de secagem, quarteamento (30 g), moagem (30 g), confecção da pastilha prensada (7,0 g de amostra + 1,4 g de cera orgânica) ou da pérola (0,9 g de amostra + 9 g de tetraborato de lítio), seguido do ensaio de perda ao fogo a 1.000°C por 2 h. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, da marca PANalytical, modelo AXIOS MAX, em que são analisados 10 óxidos (CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , TiO_2 , MnO , P_2O_5) e quatro elementos traço (Sr, Ba, S e Cl), pelo *software* de interpretação *SuperQ 5/1*. Além da perda ao fogo (P.F.), ou LOI (*lost on ignition*), quantifica os voláteis que compõem a amostra.

4.7 ISÓTOPOS DE C e O

A composição isotópica de carbono e oxigênio em carbonatos é utilizada com diversas finalidades como identificação de processos relacionados a sua formação, a diferenciação dos ambientes formadores e reconstruções paleoambientais, com determinação das variações de temperaturas, tanto relativas como absolutas durante a sua precipitação (Eiler 2006). Na reconstrução paleoclimática, por exemplo, o fracionamento dos isótopos de oxigênio entre a água e o carbonato é utilizado para determinar escalas de paleotemperaturas (McCrea 1950; Dworkin *et al.* 2005).

Foram realizadas análises convencionais dos isótopos estáveis (carbono e oxigênio) para avaliação dos padrões observados nas faixas preservadas e metamorfasadas, com intuito de caracterizar as condições de formação dos carbonatos. Adicionalmente, foi utilizada a técnica *carbonate clumped isotope geothermometry* (geotermometria de isótopos aglutinados em carbonatos) em amostras selecionadas, para determinar as condições de temperatura de cristalização e da composição isotópica do fluido formador dos carbonatos.

As amostras foram pulverizadas em panela de tungstênio em rocha total. Quando julgado necessário, foram individualizadas as porções da matriz da rocha e da estrutura reliquiar (ex. estromatólito). Amostras selecionadas tiveram amostragem pontual, individualizando a laminação observada em sub amostras, com uma microperfuratriz modelo Dremmel 3000 com brocas diamantadas de até 1/8" de diâmetro.

4.7.1 Isótopos estáveis de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

Os estudos isotópicos de carbono e oxigênio têm como objetivo a identificação das condições de precipitação dos carbonatos, correlacionando os resultados isotópicos com curvas padrões para identificação das características de paleoclima e paleoambiente. O método analítico utilizado é o de espectrometria de massa, que identifica e quantifica as moléculas e átomos da substância com base na massa de isótopos. O equipamento é o espectrômetro de massa para razão isotópica - IRMS (*isotopic ratio mass spectrometer*) modelo Thermo Delta V Advantage em fluxo contínuo.

As análises foram feitas no LAMIR-UFPR utilizando a técnica GasBench II, seguindo a rotina analítica de Spötl e Vennemann (2003) e Paul e Skrzypek (2006, 2007), em que são necessários 400 µg de amostra inseridos em um tubo de ensaio de 10 mL, selado com septos de borracha. O restante do tubo é preenchido por gás He, para remover as moléculas de ar, criando um ambiente inerte. Em seguida, é adicionada quantidade suficiente de ácido ortofosfórico (H_3PO_4), para extração do $\text{CO}_{2(g)}$ da amostra, segundo reação (1). Esta reação é catalisada devido ao aquecimento do recipiente em 72°C, com tempo de reação de 1h para amostras calcínicas e de 2h para amostras dolomíticas.



Nesta reação, todo o carbono no carbonato é convertido estequiometricamente em $\text{CO}_{2(g)}$, portanto a assinatura isotópica do $\delta^{13}\text{C}$ do mineral é mantida no $\text{CO}_{2(g)}$. No caso do oxigênio, apenas 2/3 é convertido em gás, o fracionador do isótopo de

oxigênio entre o carbonato é o $\text{CO}_{2(g)}$. O fator de fracionamento (α) é conhecido para diferentes temperaturas (2) e para diferentes composições carbonáticas (Rosenbaum e Sheppard 1986), podendo ser usado na composição isotópica do gás para determinar o $\delta^{18}\text{O}$ (Paul e Skrzypek 2007).

$$(2) \quad \alpha_{\text{CO}_2\text{-carbonato}} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Carbonato}}$$

Os resultados são dados na notação δ , definida como a diferença, em partes por mil (‰), entre a razão isotópica da amostra (R_{amostra}) e o padrão de referência ($R_{\text{referencia}}$) (3), em que o R varia entre as razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, gerando os $\delta^{13}\text{C}$ e o $\delta^{18}\text{O}$ (Hoefs 2009).

$$(3) \quad \delta \text{ amostra} = [(R_{\text{amostra}} - R_{\text{referencia}}) / R_{\text{referencia}}] \times 1000$$

O padrão internacional de notação, segundo Hoefs (2009) utilizado tanto para $\delta^{13}\text{C}$ como para $\delta^{18}\text{O}$, é o PDB, associado ao padrão fóssilífero de um *Belemnite* da Formação Pee Dee, de idade cretácea, encontrado em Chicago. O autor ainda indica que essa notação é mais indicada para carbonatos formados em baixas temperaturas. Para os $\delta^{18}\text{O}$ atribuídos à análises isotópicas de outros materiais, é preferível utilizar o padrão SMOW (*Standard Mean Ocean Water*), medido como a composição isotópica média das águas dos oceanos atuais. Segundo Calixto e Silva (2015), quando o valor utilizado para razão isotópica do padrão é determinado pela *Internacional Atomic Energy Agency* (IAEA) utiliza-se o prefixo V antes das siglas (V-PDB e V-SMOW).

4.7.2 Termometria de isótopos aglutinados em carbonatos

A troca isotópica de isótopos de oxigênio em equilíbrio entre minerais carbonáticos e a água, é a base de um dos mais antigos paleotermômetros geoquímicos (Urey 1947, McCrea 1950). Um dos desafios ao estudar a reconstrução de paleotemperaturas com isótopos estáveis de oxigênio em carbonatos é a determinação da temperatura de formação do mineral. Para isso é necessário conhecer a composição do $\delta^{18}\text{O}$ do mineral e da água em que ele foi precipitado (Gosh *et al.* 2006). Em ambientes modernos é possível obter esses dados, contudo, em ambientes antigos, em que o registro de carbonatos bem preservados é abundante, raramente há como reconstruir com precisão a composição da água de formação, gerando uma equação com duas incógnitas, temperatura e $\delta^{18}\text{O}_{\text{água}}$ (Gosh *et al.* 2006, Eiler 2011).

Várias técnicas foram discutidas para o cálculo do $\delta^{18}\text{O}$ de águas de formação para rochas antigas, como: 1) modelagem do $\delta^{18}\text{O}$ através das águas de poros (Schrag *et al.* 1996, 2002); 2) pela composição isotópica de foraminíferos bentônicos (Shackleton 1967); 3) pela variação do nível do mar e cálculo do $\delta^{18}\text{O}$ pelo gelo glacial (Dansgaard e Tauber 1969). Contudo, além de ser a estimativa da composição do $\delta^{18}\text{O}$ na água, essas técnicas tem baixa precisão quando as rochas analisadas não são fanerozoicas.

A técnica de *carbonate clumped isotope geochemistry* possibilita o cálculo da temperatura de cristalização ou de reequilíbrio, mesmo sem a composição isotópica da água de formação. A técnica utiliza o ^{13}C e ^{18}O agrupados dentro de uma mesma molécula carbonática e em ligação um com o outro ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$) (Eiler 2006; Gosh *et al.* 2006; Schauble *et al.* 2006). Esse termômetro se baseia no controle termodinâmico da troca isotópica em equilíbrio e a energia de vibração envolvida nessas trocas.

A substituição de isótopos pesados por leves aumenta a frequência de vibração e a energia de ligação, de modo que as ligações entre dois isótopos pesados são as menos energéticas e menos vibrantes. A estabilidade termodinâmica da molécula está associada a esta energia de vibração, sendo mais estável quanto menos vibrante. As ligações em íons com alto potencial iônico e tamanho reduzido são as com maior frequência vibracional e tendem a incorporar isótopos pesados, para que se tornem mais estáveis. Por fim, os isótopos pesados tendem a aglutinar em temperaturas menores, por ter menor energia de vibração e maior estabilidade termodinâmica. (Eiler 2007; Hoefs 2009).

Isotopologues são as variantes isotópicas de uma molécula, geradas pelas diferentes combinações de isótopos dos átomos que a constituem, ou seja, as variações de massa de uma mesma molécula e seu arranjo atômico (Ex: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$; $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$; $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$; $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$; $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{17}\text{O}$) (Hoefs 2009). A abundância dos diferentes *isotopologues* (**Tabela 4**) irá depender da quantidade de isótopos raros que estão presentes na mesma molécula, de modo a ser mais abundante na natureza a molécula de carbonato $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, composta pelos isótopos de carbono e oxigênio mais comuns (Tabela 3), e menos abundante a $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, composta pelos isótopos mais raros dos elementos que a constituem.

Tabela 4 – Distribuição estocástica dos isotopologues do CO_2 , assumindo que as razões $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ são relacionadas ao padrão VSMOW e $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ao VPDB (Gosh *et al.* 2006, Eiler 2007).

Isótopos	Massa	Abundância
^{12}C	12	99,89%
^{13}C	13	1,11%
^{16}O	16	99,76%
^{17}O	17	370ppm
^{18}O	18	0,20%
CO_2 isotopologues		
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	44	98,40%
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	45	1,11%
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$		748ppm
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	46	0,40%
$^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$		8,4ppm
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$		0,142ppm
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	47	44,4ppm
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$		1,5ppm
$^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$		1,6ppm
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	48	3,96ppm
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$		16,8ppb
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	49	44,5ppb

Quando ocorre substituição de dois isótopos leves por pesados há uma diminuição da energia de ligação e na frequência de vibração em duas vezes (Regra da Média), contudo, esta variação não ocorre de forma homogênea, pois o decréscimo da energia vibracional nesta substituição excede o de duas substituições de isótopos leves. Este excesso gera uma pequena entalpia de mistura, relacionada à mistura de duas ou mais substituições, o que acoplado a fatores estruturais das moléculas levam

a concentração preferencial de determinados isótopos em sítios atômicos específicos. Ex: a diferença de energia de vibração entre $^{18}\text{O}-\text{C}-^{16}\text{O}$ e $^{16}\text{O}-\text{C}-^{16}\text{O}$, faz com que o ^{13}C seja preferencialmente associado a primeira molécula e não a segunda (Faure 1977, Eiler 2007).

O *clumping* (aglutinamento) dos isótopos pesados em substituição múltipla é, portanto, associado a falhas na Regra da Média, que pode ser descrita em termos da constante de equilíbrio (K_{eq}) de uma troca homogênea de isótopos envolvendo diferentes *isotopologues*. A distribuição aleatória, por sua vez, chamada distribuição estocástica (**Tabela 4**), será favorecida com o aumento da temperatura (Wang *et al.* 2004, Eiler 2007).

Como já visto, a termometria de isótopos aglutinados utiliza o *isotopologue* $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, no qual o ^{13}C e ^{18}O estão em ligação direta. A massa 47, massa desta molécula (**Tabela 4**), é analisada com relação a massa 47 do gás interno padrão (*working gas*, padronizado a partir do NBS-19), gerando o $^{47}\delta$ (Eiler 2007). Com o $^{47}\delta$ da amostra, compara-se com a massa esperada pela distribuição randômica conforme a equação:

$$\Delta_{47} = \{[(R_{47}/R_{47}^*)-1] - [(R_{46}/R_{46}^*)-1] - [(R_{45}/R_{45}^*)-1]\} \times 1000$$

Em que:

R – Valor da razão das massas 47, 46 e 45 (47/44; 46/44; 45/44)

R* - Valor correspondente a distribuição de massas esperada

$$R_{45}^* = R^{13} + 2R^{17}$$

$$R_{46}^* = 2R^{18} + 2R^{13} \times R^{17} + (R^{17})^2$$

$$R_{47}^* = 2R^{13} \times R^{18} + 2R^{17} \times R^{18} + R^{13} \times (R^{17})^2$$

$$R^{13} = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$$

$$R^{17} = ^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$$

$$R^{18} = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$$

O Δ_{47} é associado a temperatura de formação do carbonato por meio de curvas e equações de calibração, feitas por Gosh *et al.* (2006), Stopler e Eiler (2016), Bonifacie *et al.* (2017), calculadas a partir de medidas em diferentes materiais, sintéticos e naturais, com a temperatura de formação conhecida (**Fig. 11**). As primeiras curvas e equações foram baseadas em carbonatos de cálcio, principalmente de baixa temperatura (Gosh *et al.* 2006). Bonifacie *et al.* (2017) fizeram os cálculos para dolomitas e para minerais formados em temperaturas de 25 até 350°C e concluíram que a equação para todos os minerais carbonáticos, $(\text{Ca,Mg,Fe})\text{CO}_3$, é estatisticamente indistinguível da associada apenas para dolomitas ou apenas para calcitas, deste modo:

$$\Delta_{47} = 0,0422(\pm 0,0019) \times 10^6/T^2 + 0,1262(\pm 0,0207) \text{ (Bonifacie et al. 2017)}.$$

As análises foram feitas no *California Insitute of Technology* (Caltech), no espectrômetro de massa dual inlet Thermo MAT253 IRMS, configurado para medir as massas 44-49, com acoplamento de sistemas de digestão ácida e purificação do gás automatizados (Passey *et al.* 2010). O método utilizado e a precisão instrumental são descritos detalhadamente em Huntington *et al.* (2009), Eiler (2011), Bonifacie *et al.* (2017). Aqui, na sequência, teremos um breve resumo da técnica utilizada.

Aproximadamente 10 mg de amostra, em estado de pó, são pesados em

cápsulas de prata e deixadas para reagir em banho de ácido fosfórico (~103%) comum em 90°C, no vácuo por 20 min. O CO₂ produzido é carregado por He para duas trapas criogênicas, uma de gelo seco e etanol e outra de nitrogênio líquido. Em seguida é carregado por uma coluna cromatográfica, para enfim ir para o espectrômetro. A purificação é feita para evitar a contaminação do Δ_{47} por gases de quantidades traços com interferências isobáricas comuns, como, por exemplo, o Cl⁻² e o S⁻⁴ (Eiler 2006, 2007).

Cada medida consiste em oito aquisições da amostra e do *working gas* (Oztech) para padronização. A cada 5 amostras, é analisado um padrão de referência, com composições conhecidas, intercalando entre o mármore de Carrara e um travertino (TV04), de modo a ser, respectivamente, um padrão de alta temperatura e outro de baixa. Uma vez por dia é analisado um gás de referência, enriquecido ou não, aquecido em 1000°C ou equilibrado em 25°C. O preparo desses gases é descrito por Wang *et al.* (2004) e Dennis *et al.* (2011). Os resultados são corrigidos usando os parâmetros de Brand *et al.* (2010) para massa ¹⁷O. Para correções da não linearidade do equipamento e para o recálculo no sistema de referência absoluto utiliza-se o método de Dennis *et al.* (2011). Como a temperatura é calculada com base na equação de Bonifacie *et al.* (2017), não é necessária a correção para o fracionamento ácido +0,092‰ (Guo *et al.* 2009, Henkes *et al.* 2013), pois a equação já utiliza parâmetros em digestão ácida em 90°C.

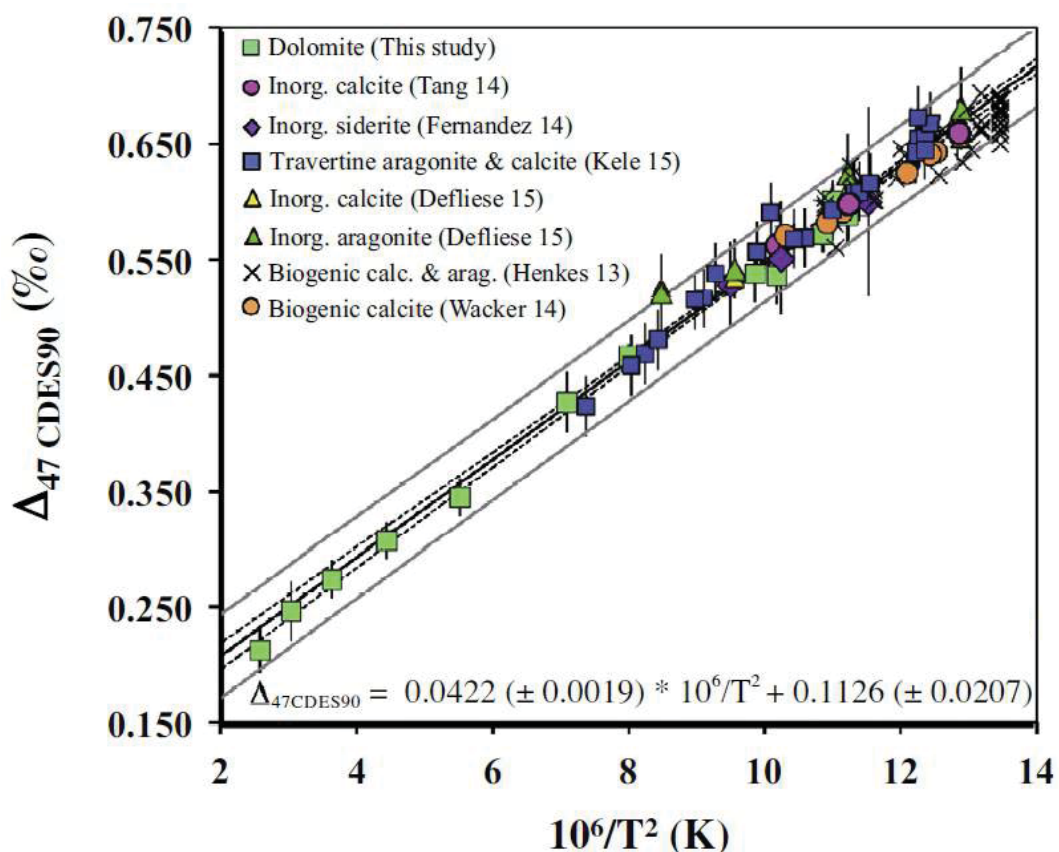


Figura 11 – Curva de calibração do Δ_{47} vs temperatura para todos os minerais carbonáticos no sistema de referência absoluto com digestão ácida em 90°C (CDES90) (modificado de Bonifacie *et al.* 2017).

Uma vez determinada a temperatura de formação dessas rochas, a composição isotópica do fluido de formação pode ser calculada a partir da equação abaixo:

$$T \propto K_{eq} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{carb}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{água}}$$

O fator de fracionamento para dolomitas utilizado foi o de Rosembaum e Shapperd (1986), para determinar o fracionamento do oxigênio entre a dolomita e o gás dependendo da temperatura, que neste caso é 90°C. Para a determinação do fluido de formação foi utilizada a equação de fracionamento de dolomitas com a água de Horita (2014). Preferiu-se usar esta ao invés da de Vasconcelos *et al.* (2005), pois a primeira tem como base de cálculo dolomitas de alta temperatura e a segunda dolomitas microbiais de baixa temperatura. Para determinação do fluido em minerais calcíticos foi utilizada a equação de Friedman and O'niel (1977).

Ressalta-se que deve-se ter cuidado durante a amostragem, selecionando amostras com texturas e mineralogias preservadas, pois a composição isotópica primária dos carbonatos é facilmente alterada por metamorfismo e diagênese. Como a análise de termometria por isótopos aglutinados determina a temperatura do último equilíbrio isotópico, o $\delta^{18}\text{O}$ do carbonato e o $\delta^{18}\text{O}$ da água podem estar associados a precipitação mineral original ou do fluido que causou o reequilíbrio isotópico (Eiler 2011).

Esta técnica, segundo Huntington *et al.* (2008) e Eiler (2011), vem sendo usada como paleotermômetro de materiais terrestres, evolução de bacias sedimentares, composição atmosférica e dos oceanos, distribuição das chuvas, temperatura corporal de animais fósseis, paleoaltimetria, dolomitização e paleobiologia.

4.8 ANÁLISES POR MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é ideal para imageamento de detalhe e identificação da morfologia de partículas sólidas (ex. minerais), além da estimativa composicional dos elementos químicos em sua estrutura, o alcance do aparelho podendo chegar até 1 nm (Dedavid *et al.* 2007). Esta técnica foi utilizada para identificação de microtexturas, composições químicas relativas pontuais e observação de possíveis restos orgânicos nas amostras (Klein e Dutrow 2012).

A fonte do MEV é um filamento de tungstênio que incide feixes de elétrons focalizados, em condições de vácuo, varrendo a superfície da amostra por um sistema de bobinas de deflexão. O imageamento é formado pelas respostas emitidas da amostra e captadas pelo detector. Diferentes imagens podem ser geradas a partir do detector selecionado, podendo ser, por exemplo, elétrons secundários, gerando imagens de morfologia, ou retroespalhados, imagens que refletem as diferenças de densidade dos materiais (Dedavid *et al.* 2007).

Os elétrons secundários (SE) são emitidos com energia inferior a 50 eV, pela absorção da energia primária no átomo e liberação de energia secundária, gerando imagens principalmente pelo contraste do relevo da amostra. Os elétrons retroespalhados (BSE), por sua vez, são emitidos em alta energia, desde 50 eV até o valor do elétron primário, pela reflexão dos elétrons emitidos pela própria amostra, dando pouca noção de profundidade e maior de composição (Egerton 2005; Dedavid *et al.* 2007).

No MEV pode estar acoplado um espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) que permite a identificação qualitativa e semi-quantitativa da

composição da amostra, podendo ser aplicado como uma varredura do campo analisado ou por identificação pontual. Permitindo a análise de variações composicionais dentro de um mineral, entre minerais e componentes da amostra (Dedavid *et al.* 2007).

As análises foram feitas no LAMIR, no MEV modelo JEOL 6010LA, com EDS modelo EX-94410T1L11, em amostras tanto de lâminas delgadas como pequenas amostras, com metalização feita em ouro e paládio. As amostras foram lavadas, colocadas em ultrassom para retirar impurezas e secas em estufa em 50°C.

5 ARTIGO: “Microbialitos da Formação Capiiru, Cinturão Ribeira Sul – Brasil: fácies carbonáticas e ambiente deposicional”

RESUMO

A Formação Capiiru, formada por rochas carbonáticas e siliciclásticas, compõe a cobertura supracrustal do Terreno Curitiba, inserido no contexto das colisões neoproterozoicas do Cinturão Orogenético Ribeira Sul. Nas rochas da Formação Capiiru o metamorfismo é heterogeneamente desenvolvido, caracterizado por paragêneses minerais incompletas da fácies xisto-verde, zona da clorita, preservando estruturas reliquias que indicam sedimentação em ambiente marinho raso. Na região de Morro Grande, Colombo, afloram de modo contínuo aproximadamente 150 metros de metadolomitos com registro sedimentar preservado, representados em perfil estratigráfico na escala 1:500 e detalhados na escala 1:50. Na base do perfil são reconhecidas fácies com deformação caracterizadas pelo aspecto: maciço, venulado e brechado. Na porção intermediária e superior são reconhecidas 4 fácies principais, subdivididas nos morfotipos: (1) laminado (plano paralelo, descontínuo e crenulado - esteiras microbianas); (2) estromatólitos (colunares homogêneos, *club shaped*, *conophyton*, pseudocolunares, bifurcados paralelos, bifurcados divergentes e *delicate branching stromatolite*); (3) trombólito (grumoso); (4) *flat pebble conglomerate*. A associação de fácies sugere um mar raso com tendência progradacional, com ciclos internos de menor ordem, com momento de maior lâmina d'água em ambiente de inframaré marcado pela deposição da fácies laminado plano paralela. A assembleia mineral é composta por dolomita, subordinadamente por quartzo e traços de ilita, grafita e zircão, com calcita ocorrendo como fase secundária associada ao preenchimento de porosidade e feições recristalizadas. A preservação de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e identificação de grafita e ilita em análises por DRX, corrobora o baixo grau de metamorfismo associado a essa sucessão. Registros de atividade microbial durante a deposição dessas rochas carbonática foram observados em MEV-EDS, pela ocorrência de massas amorfas e filamentos de baixa densidade, compostos por até 90% de carbono, com argilominerais associados e com precipitação mineral em sua superfície, sugerindo serem EPS fósseis. Nessas análises também foi observada ocorrência de Na, Cl, S, Al, K e P nas fácies de lagoas de supramaré à intermaré. As fácies mais espessas registram ambiente de inframaré, com maior diversidade morfológica de microbialitos em zonas de intermaré. A sucessão dolomítica da região de Morro Grande registra um paleoambiente de mar raso com intensa atividade e diversidade microbial durante a deposição carbonática da Formação Capiiru.

PALAVRAS- CHAVE: Neoproterozoico; metadolomitos; estromatólitos

ABSTRACT

Comprised of carbonate and siliciclastic units, the Capiiru Formation composes the supracrustal geological record of the Curitiba Terrain, associated with the neoproterozoic collisions of the Southern Riberia Belt in South Brazil. Metamorphism in the Capiiru Formation units display heterogeneous development, characterized by incomplete paragenesis of greenschist facies, chlorite zone and preserved primary structures that indicates shallow marine environment deposition. In the Morro Grande region, continuously metadolomites outcrops of approximately 150 meters with preserved sedimentary record were represented in a stratigraphic profile in the 1:500

scale and detailed in the 1:50 profile. Deformation facies are recognized at the base of the profile, characterized by massive, venular or brecciated aspect. Four main facies are identified in the middle and upper section of the profile: (1) lamina (parallel, discontinuous and crenulated); (2) stromatolites (homogeneous, columnar, club-shaped, conophyton, pseudocolumnar, parallel-branching, divergent-branching and delicate-branching); (3) thrombolite (rugous) and (4) flat pebble conglomerate. Facies association suggests a shallow sea with a regressive trend, with inner low order cycles, and moments associated with exposure. The deeper water level surface is marked by flat lamina facies in a subtidal environment. Mineral assembly is represented by dolomite, minor amounts of quartz and traces of ilite, graphite and zircon along with calcite occurring as a secondary phase associated to porosity infilling and recrystallized facies. Occurrence of low density amorphous masses and filaments composed by up to 90% of carbon, and associated clay minerals with mineral precipitation in their surfaces, suggesting extracellular polymeric substances (EPS), observed in SEM analyzes, characterize the microbial activity during the deposition of the carbonatic set. Preservation of EPS and identification of graphite and ilite in XRD analyzes, corroborates the low degree of metamorphism attributed to this succession. The occurrence of Na, Cl, S, Al, K and P was observed in facies associated with supratidal lagoons to intertidal environments, which indicates evaporitic processes in their deposition. Microbialites vast morphological diversities are mainly associated with intertidal zones, however the thickest stratum of stromatolites facies has a subtidal set. The Morro Grande region dolomite succession displays a shallow sea paleo-environment record with intense microbial activity and diversity during Capiru Formation deposition.

KEY-WORDS: Neoproterozoic; metadolomites; stromatolites.

5.1 INTRODUÇÃO

Depósitos carbonáticos com estruturas originais e morfologia preservada podem ser reconhecidos tanto em ambientes recentes como em terrenos precambrianos, possibilitando a comparação do registro geológico e a modelagem dos processos formadores. Quando a formação destes carbonatos está associada à ação e crescimento de microrganismos, são chamados de depósitos microbiais ou microbialitos (Bourne e Moore 1987), tendo alto potencial para inferências genéticas e ambientais, a partir das suas características macroscópicas (Riding 1991, 2011) e suas assinaturas geoquímicas e isotópicas (Halverson *et al.* 2010, Sial *et al.* 2016). O entendimento da evolução paleoambiental de uma sucessão microbial, é dependente de estudos faciológicos amplos e de detalhe, com reconhecimento e classificação das estruturas, texturas e continuidade lateral, além de uma avaliação sobre o grau de preservação. Quando preservados, podem ser excelentes traçadores para avaliações dos processos de sedimentação e as condições do ambiente deposicional, como por exemplo depósitos carbonáticos associados a processos bioquímicos nos mais diversos ambientes, como plataformas continentais, lagoas de supramaré, rios, ou mesmo em condições extremas como lagos vulcânicos e fumarolas (Riding 1999, Dupraz *et al.* 2004, Vasconcelos *et al.* 2006, Dupraz *et al.* 2009). Em muitos desses ambientes, os microrganismos influenciam ou induzem a precipitação de carbonatos (Dupraz *et al.* 2004).

A acreção dos estromatólitos no precambriano é condicionada pela ação bioquímica, chamada de redes filamentosas de EPS (*extracellular polymeric substances*), precipitação carbonática em superfície orgânica, e trapeamento de sedimentos, com paleoambiente formador restrito, em águas rasas e calmas, como lagoas hipersalinas, sendo raros os de água profunda (Altermann 2008, Bosak *et al.* 2013a). A grande diversidade de estruturas e texturas dos microbialitos ocorre neste período e possibilita a utilização dos mesmos como traçadores de mudanças físico-químicas e biológicas, para a reconstrução do paleoambiente, preenchimento e desenvolvimento da bacia carbonática e correlação bioestratigráfica (Guhey *et al.* 2011; Bosak *et al.* 2013b). A preservação destes fósseis microbiais em carbonatos ocorre principalmente devido à alta capacidade de cimentação inicial em áreas carbonáticas (Fairchild 1991).

Na América do Sul são descritos diversos depósitos carbonáticos precambrianos com registros microbiais (Sial *et al.* 2016), contexto no qual se insere a Formação Capiu (Bigarella e Salamuni 1956). O foco deste estudo é caracterizar o ambiente deposicional dos metadolomitos da Formação Capiu, pelo estudo quimioestratigráfico detalhado destes carbonatos. Para isso uma sessão foi selecionada, cujas estruturas sedimentares estivessem preservadas e com exposição contínua, para estudos de macro e micro escala abordando diferentes técnicas analíticas. A caracterização quimioestratigráfica dos metadolomitos da Formação Capiu pode fornecer dados substanciais para a compreensão de seu ambiente formador, refinando o entendimento da posição paleogeográfica e da evolução paleoambiental.

5.2 CONTEXTO GEOLÓGICO

Inserida no contexto das colisões neoproterozoicas do Cinturão Ribeira Sul (Almeida 1967, Hasui *et al.* 1975, Heilbron *et al.* 2008), a Formação Capiu ocorre como unidade supra crustal alóctone do Terreno Curitiba (Howell 1995, Siga Jr. 1995). Essa formação ocorre como uma faixa alongada NE-SW, limitada ao norte pela Zona de Cisalhamento da Lancinha (ZCL) e ao sul pelo Complexo Atuba, na qual afloram unidades siliciclásticas e carbonáticas, com metamorfismo de baixo grau associado e individualizadas por falhas de baixo ângulo (**Fig. 12**) (Fiori 1990, Santos *et al.* 2018). Estudos de geocronologia de proveniência em zircões detríticos por U-Pb em SHRIMP apontam idade máxima de deposição de 1,08 Ga (Leandro 2016).

A Formação Capiu é subdividida em três conjuntos litológicos, delimitados por cavalgamentos. Dois siliciclásticos, Juruqui e Morro Grande, e outro predominantemente carbonático, o Rio Branco (Fiori 1991). Fiori e Gaspar (1993) propõem o empilhamento estratigráfico das unidades e interpretam o paleoambiente como bacia de mar raso.

São descritos três eventos deformacionais atuantes na Formação Capiu. Os dois primeiros relacionados a tectônica de empurrão, gerando zonas de cavalgamentos e grandes dobras, chamados de Sistema de Cavalgamento Açungui e Sistema de Dobramento Apiaí. O terceiro evento é associado à tectônica transpressiva, gerando falhas transcorrentes como a Zona de Cisalhamento Lancinha (Fiori 1990, Fiori 1991).

A heterogeneidade da deformação das rochas da Formação Capiu, resulta em sucessões estratigráficas com estruturas sedimentares preservadas, intercaladas com fácies intensamente deformadas (Bigarella e Salamuni 1956, Fiori 1990, Fiori e Gaspar

1993, Jucharcks 2006, Bahniuk 2007, Silva 2010, Lange 2015, Leandro 2016, Garcia 2017, Santos *et al.* 2018).

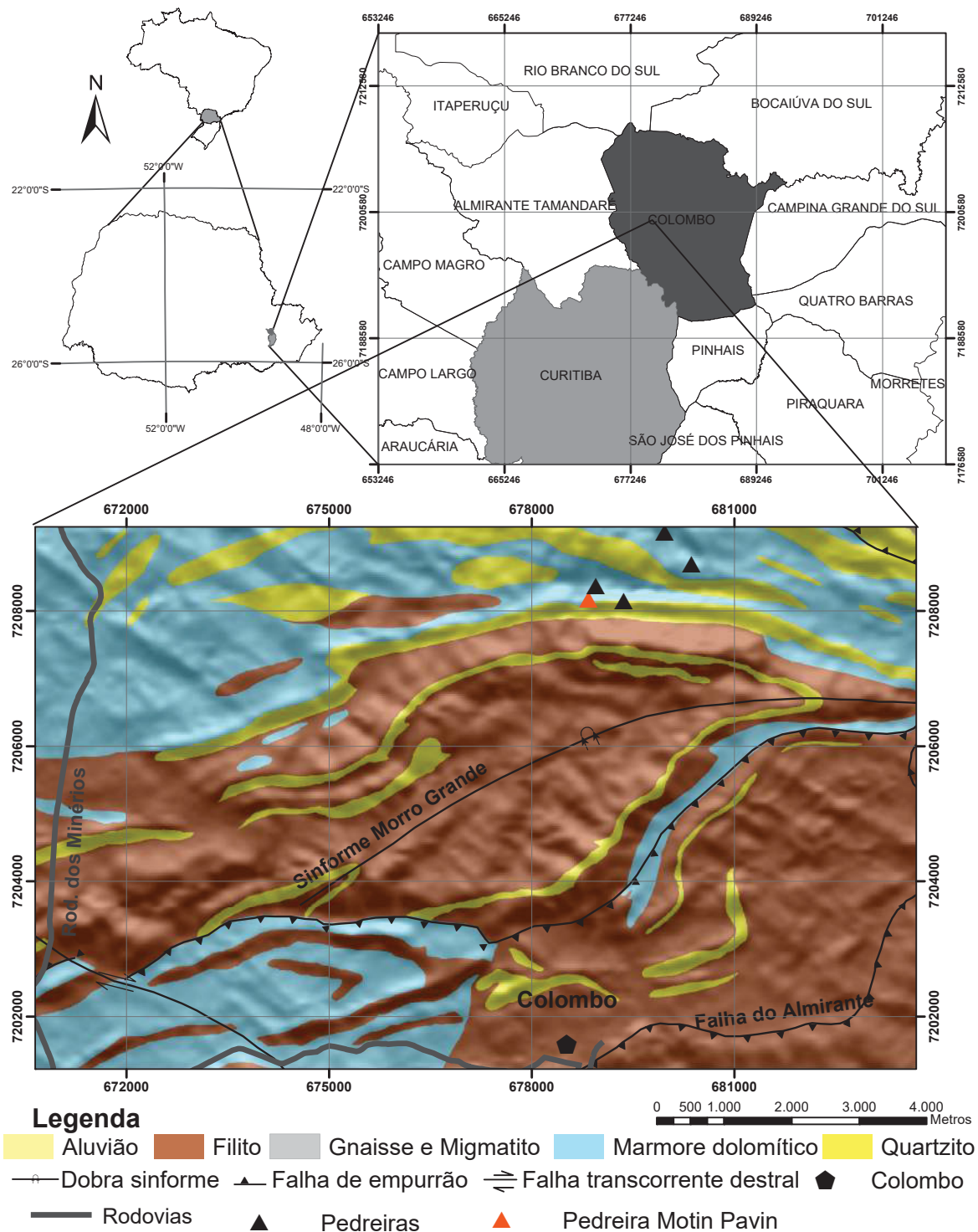


Figura 12 – Localização da área de estudo com as principais vias de acesso, localizando as pedreiras estudadas e detalhe da geologia regional sobre SRTM (modificado de MINEROPAR 1985).

A sequência Rio Branco é a mais extensa da Formação Capiú, composta por rochas carbonáticas como metadolomitos e mármore dolomíticos, assim como por lentes de filitos e quartzitos intercalados. Nas áreas com baixo grau de deformação,

Bigarella e Salamuni (1956, 1958, 1967), Fiori e Gaspar (1993) e Guimarães *et al.* (2002), Juscharks (2006), Bahniuk (2007), Silva (2010) e Fairchild *et al.* (2015) descrevem a ocorrência de estromatólitos, pisólitos, marcas onduladas, gretas de contração, *flat pebble conglomerates* e *tepees*, atribuindo ambiente deposicional de intermaré em praias abertas com influência de tempestades e deposição de detritos com variação da maré.

Juscharks (2006), Bahniuk (2007), Silva (2010) e Fairchild *et al.* (2015) descrevem variações morfológicas nos estromatólitos, como estromatólitos bifurcados, colunares e fora de posição de vida, associando essas variações as condições paleoambientais. Juscharks (2006), Bahniuk (2007) e Silva (2010) descrevem ação de microrganismos na formação de fácies, denominando-as de microbialitos (trombólitos e esteirais microbianas) e atribuem essa unidade à depósitos microbiais neoproterozoicos.

5.3 MÉTODOS

Primeiramente as etapas de campo foram voltadas para identificação de áreas em que aflorassem exposições contínuas dos metadolomitos com registros sedimentares preservados, preferencialmente distantes de áreas com maior deformação e metamorfismo.

Para o estudo quimioestratigráfico foi selecionada a pedreira Motin Pavin, município de Colombo, região metropolitana de Curitiba (PR) (**Fig. 12**). Nesta pedreira afloram 150 m ininterruptos de metadolomitos com estruturas sedimentares preservadas. Foram levantados, perfis estratigráficos, primeiramente um perfil geral na escala 1:500 para identificação faciológica, com controle amostral a cada 5 m para análises laboratoriais. Posteriormente, um nível de 30 m foi selecionado para ser detalhado, por conter fácies com estruturas sedimentares preservadas com possíveis registros biológicos, a partir do qual foi confeccionado perfil na escala 1:50 e amostragem a cada metro.

Uma abordagem integrada, utilizando classificações de diversos autores (Aitken 1967, Preiss 1972, James 1981, Aitken e Narbonne 1989, Myrow *et al.* 2004, Altermann 2008, Terra *et al.* 2010, Riding 2011, Jahnert e Collins 2012, Bahniuk 2013, Fairchild e Sanchez 2015), foi utilizada para descrição faciológica, morfológica e interpretação paleoambiental dos carbonatos da Formação Capiu (**Fig. 13**).

Com o controle estratigráfico foram coletadas 90 amostras para estudos petrográficos, mineralógicos e geoquímicos, realizados no LAMIR – UFPR. Destas, 81 analisadas por difratometria de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX) e 16 analisadas em microscópio eletrônico de varredura. As amostras selecionadas para análises de DRX e FRX foram pulverizadas em panela revestida por carvão de tungstênio.

Os estudos petrográficos compreendem descrição mesoscópica e microscópica. Análises de imageamento de detalhe, microporosidade, morfologia de cristais e composição química semi-quantitativa pontual foram obtidas, após lavagem em ultrassom e secagem em estufa (50°C), por microscópio eletrônico de varredura (JEOL 6010LA) com espectrômetro de raios X acoplado (EX-94410T1L11), em 10 Kv para imageamento e 20 Kv para determinação química, com metalização por ouro e paládio.

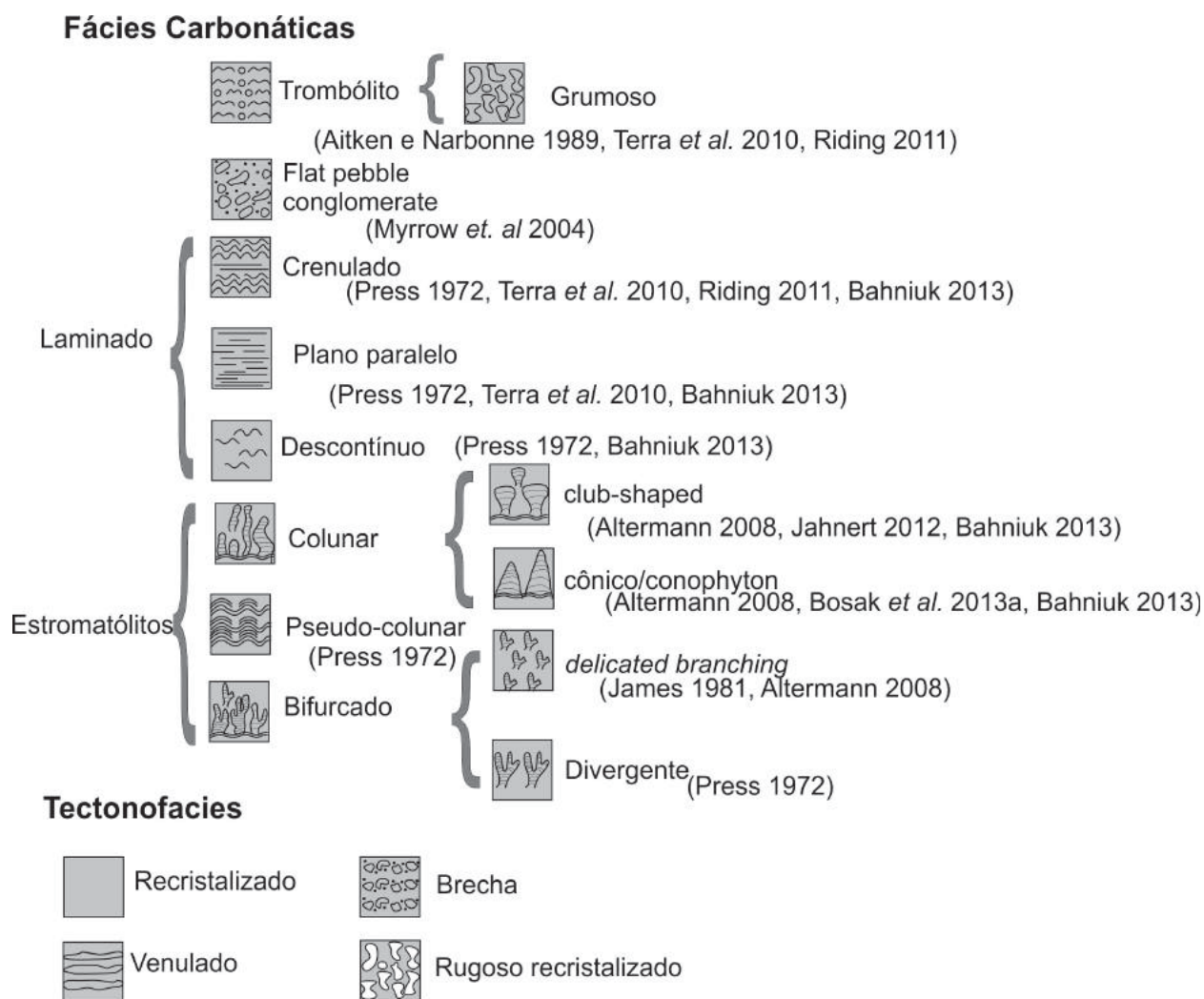


Figura 13 – Legenda utilizada para os perfis construídos nas rochas carbonáticas da Formação Capiru e autores utilizados para identificação de cada fácies.

As análises mineralógicas e geoquímicas foram realizadas por: i) difratometria de raios X (Panalytical, Emperey) com ânodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$), 40 kV, 40 mA e com faixa de varredura de $3.0 - 70^\circ 2\theta$; ii) fluorescência de raios X (Panalytical, AXIOS MAX), em pérola, para quantificação dos óxidos (CaO, MgO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , SrO, TiO_2 , MnO, P_2O_5), estrôncio (ppm) e perda ao fogo.

5.4 RESULTADOS

Na área de estudo afloram fácies carbonáticas com estruturas originais preservadas em aproximadamente 150 metros contínuos, sendo limitada por um dique de diabásio com direção N40W e aproximadamente 4 m de espessura que, segundo Fairchild *et al.* (2015), teria influência térmica nos dolomitos restrita a uma zona de poucos centímetros de espessura. Na sucessão ocorrem pequenos trechos com carstificação desenvolvida e desmoronamento de cavidades, entre 25-30 m e 45-50 m.

Baseados nas análises macroscópicas e microscópicas foram construídos os perfis (**Fig. 14 e 15**) e definidas fácies nos metadolomitos da Formação Capiru, como estromatólitos, trombólitos e laminados, em que há preservação da estrutura reliquiar, expressando características texturais e estruturais distintas. Foram observadas fácies

nas quais a estrutura sedimentar reliquiar é sobreposta pela recristalização, gerada por metamorfismo de baixo grau, chamadas de tectonofácies (**Fig. 13, Tabela 5**).

Tabela 5 – Síntese das fácies carbonáticas descritas com a lâmina d'água relativa durante sua deposição. Composição mineralógica caracterizada por DRX e concentrações de Sr (ppm), Ca/Mg Fe₂O₃ (%).

Fácies	Lâmina d'água	Dolomita	Quartzo	Outros	Sr	Ca/Mg	Fe ₂ O ₃
Metadolomito com <i>flat pebble conglomerate</i>	Rasa (supramaré)	100-92%	0-8%	Ilita TR	53	1,44	0,07
Metadolomito trombolítico	Funda – intermediária (inframaré)	100-66%	0-34%	0	45	1,42	0,16
Metadolomito grumoso	Funda – intermediária (inframaré)	100-92%	0-8%	Zircão TR	59	1,43	0,25
Metadolomito laminado							
Laminado plano paralelo	Funda (Inframaré)	100-99%	0-1%	0	58	1,44	0,28
Laminado descontínuo	Intermediária (intermaré)	97-79%	3-21%	Ilita TR	42	1,42	0,09
Laminado crenulado (esteiras)	Rasa (supramaré)	98-80%	2-20%	Ilita TR	63	1,46	0,17
Metadolomito estromatolítico							
Estromatólitos colunares	Rasa intermediária (intermaré)	100-92%	0-8%	0	45	1,41	0,14
Estromatólitos club-shaped	Rasa (supramaré)	100-86%	8-14%	0	55	1,42	0,14
Estromatólitos cônicos	Intermediária (intermaré)	98-90%	2-10%	0	47	1,41	0,10
Estromatólitos bifurcados	Rasa intermediária (intermaré)	100-98%	0-2%	0	44	1,41	0,14
Estromatólitos divergentes	Rasa (lagunas de supramaré)	100-98%	0-2%	ilitaTR Grafita TR	50	1,43	0,15
Estromatólitos delicated branching	Rasa (lagunas de supramaré)	99-93%	1-7%	Ilite TR	38	1,41	0,11
Estromatólitos pseudocolunares	Rasa (supramaré)	96-85%	4-15%	0	36	1,41	0,12
Tectonofácies							
Recristalizado	-----	0	0	Calcita 100%	181	120,09	0,04
Metadolomito brechado	-----	1	0	0	48	1,41	0,17
Metadolomito venulado	-----	100-98%	0-2%	0	45	1,42	0,24

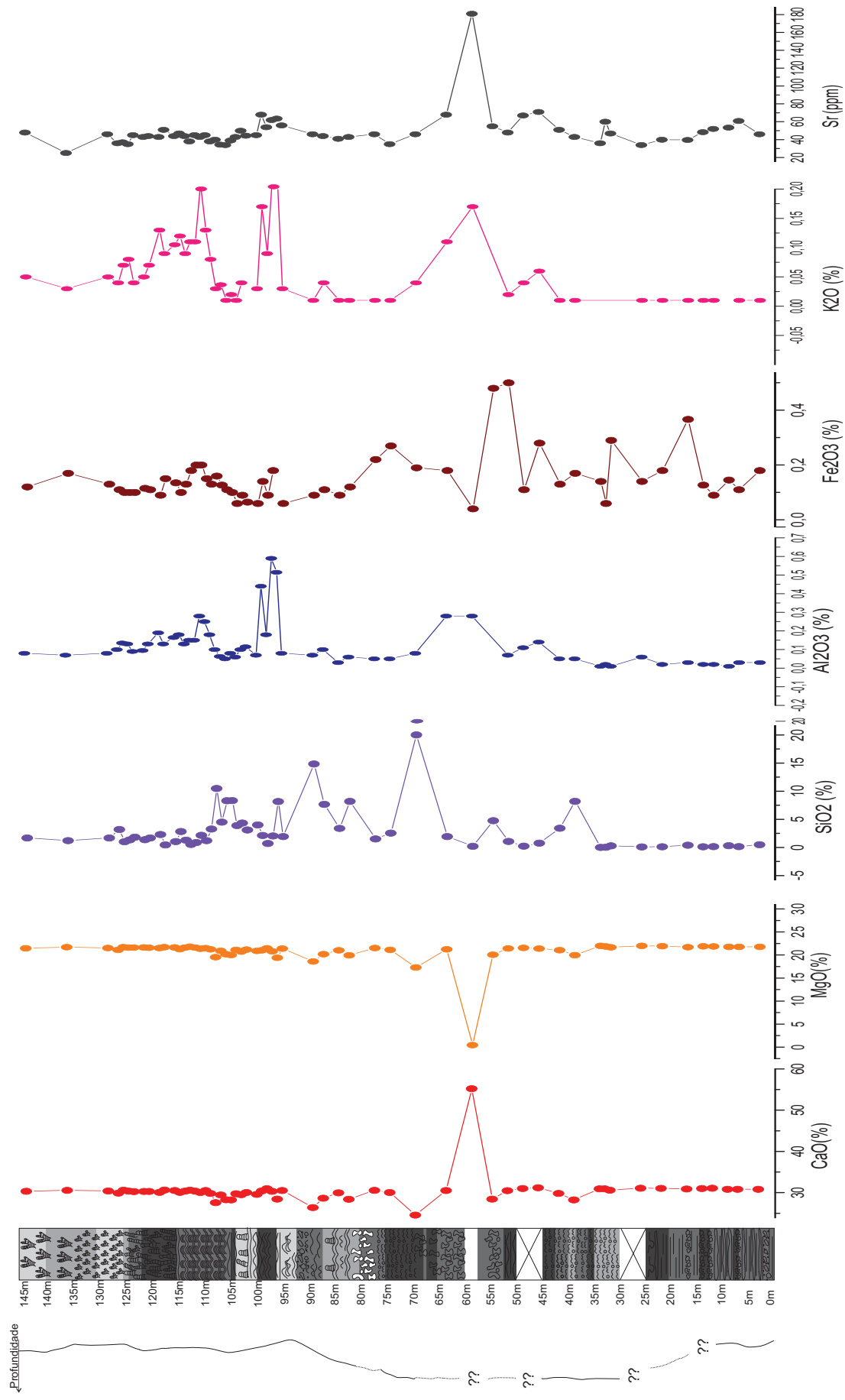


Figura 14 – Perfil levantado na escala 1:500, com interpretação da profundidade relativa associada e perfis químicos dos principais óxidos analisados em FRX. Tons de cinza representando a variação de coloração dos metadolomitos (legenda das fácies carbonáticas na figura 13).

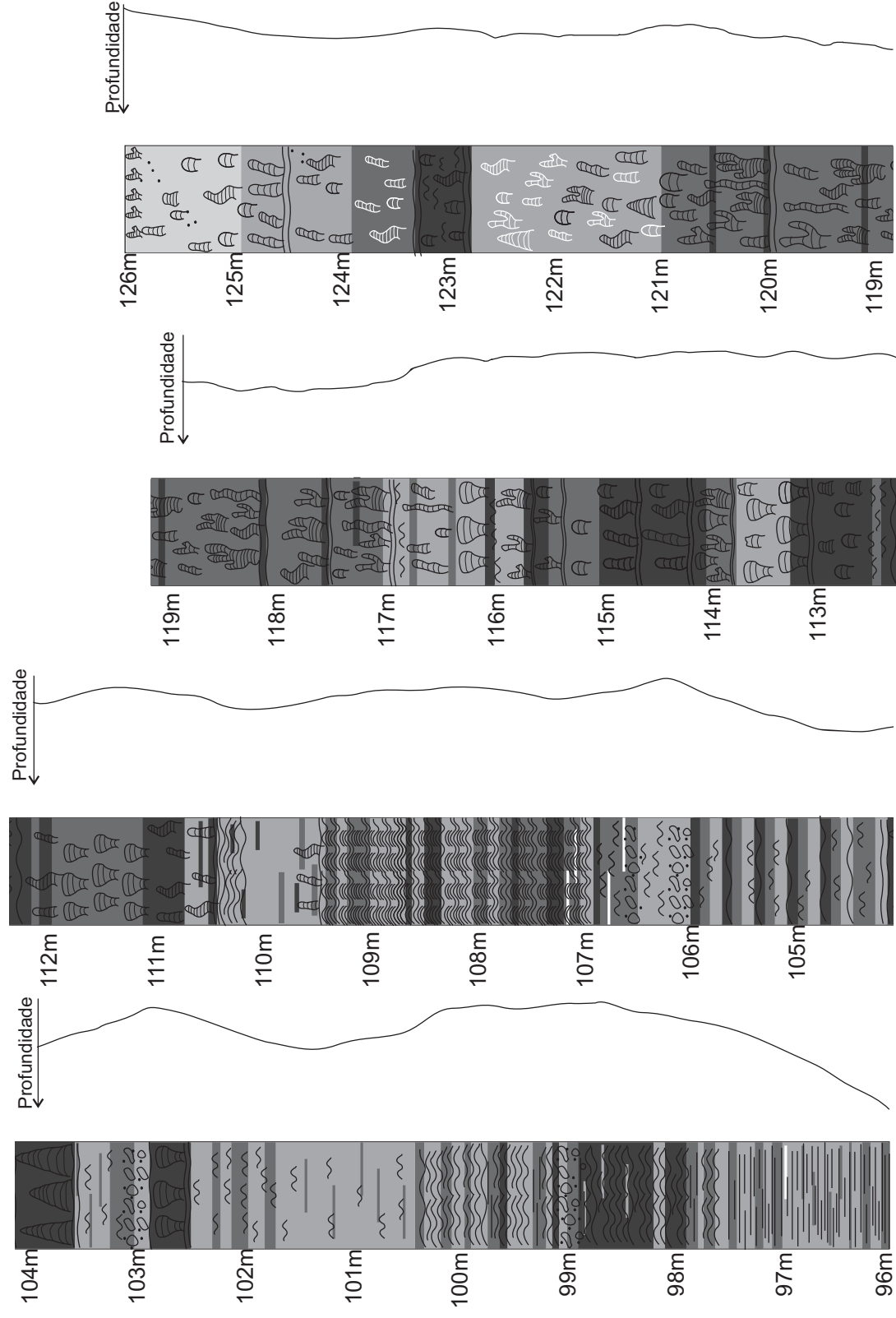


Figura 15 – Perfil levantado na escala 1:50, correspondente à área de maior interesse nas estruturas microbiais (porção entre 96-126 m no perfil 1:500; da Fig. 14), com interpretação da profundidade relativa associada (legenda das fácies carbonáticas na figura 13).

A fácies **laminado** é fácies microbial com macroestrutura de intercalação de planos (**Fig. 16**), ocorrendo de forma plano-paralela (**Fig.16 a e b**), descontínua (**Fig.16 c e d**) ou crenulada (**Fig.16 e e f**), tanto com gradação entre os morfotipos (**Fig.17a**) como isoladamente.

Os laminados *plano-paralelos* (**Fig. 17b**) ocorrem entre 49-54 m e 96-97 m e são caracterizados por intercalações contínuas de lâminas de metadolomito cinza-escuro (3-0,5 cm) e cinza-claro (3,5-2 cm). Há espessamento das lâminas claras para o topo, que é melhor definida e por vezes intercalada com níveis esbranquiçados, e adelgaçamento das escuras, mais irregulares.

O laminado *descontínuo* (**Fig. 17c**), que ocorrem em três estratos principais (80-95 m, 100-102 m e 104-106 m), são caracterizados por metadolomitos cinza-claro, com lâminas cinza-escuro descontínuas, mal desenvolvidas, esparsas e delgadas, intercalados com estratos cinza centimétricos, com lâminas milimétricas cinza-claro. As camadas claras são espessadas para o topo, ocasionalmente com gradação do cinza escuro para o claro.

Quando o laminado é *crenulado*, pode ser associado à esteiras microbianas (**Fig. 17d**) e ocorrem de duas formas: em estratos (98-100 e 110 m) ou como substrato de crescimento de estromatólitos. Quando em estratos, formam *sets* deposicionais de 15 cm, caracterizados por intercalações gradacionais de lâminas contínuas de metadolomito cinza-escuro, cinza e cinza-claro, com crenulação suave e truncamentos ocasionais. Em MEV, são observados cristais hexagonais tabulares (**Fig. 17e**), semelhantes a argilominerais, e desenvolvimento de microporosidade por vezes preenchida por calcita (**Fig. 17f**), com melhor desenvolvimento nas lâminas cinza-escuras que nas cinza-claras.

Os **estromatólitos** são abundantes a partir do metro 102, ocorrendo três morfotipos principais: i) colunar (*homogêneos* **Fig. 18a e b**, *cônicos* **Fig. 18c e d** e *club-shaped* **Fig. 18e e f**); ii) bifurcados (*paralelos* **Fig. 19a e b**, *divergentes* **Fig. 19c e d** e *delicate branching* **Fig. 19e e f**) iii) pseudocolunares (**Fig. 20a e b**). Há variação ao longo do perfil em abundância, forma, cor e tamanho, com os diferentes morfotipos ocorrendo isoladamente ou simultaneamente no estrato. As alturas dos estromatólitos variam de 2 a 87 cm (**Fig. 21a**), com abundância maior entre 11-20 cm e concentração dos mais altos próximo ao topo da seção. A direção preferencial de crescimento dos estromatólitos é N342, com pequenas variações principalmente quando bifurcados (**Fig. 21b e c**).

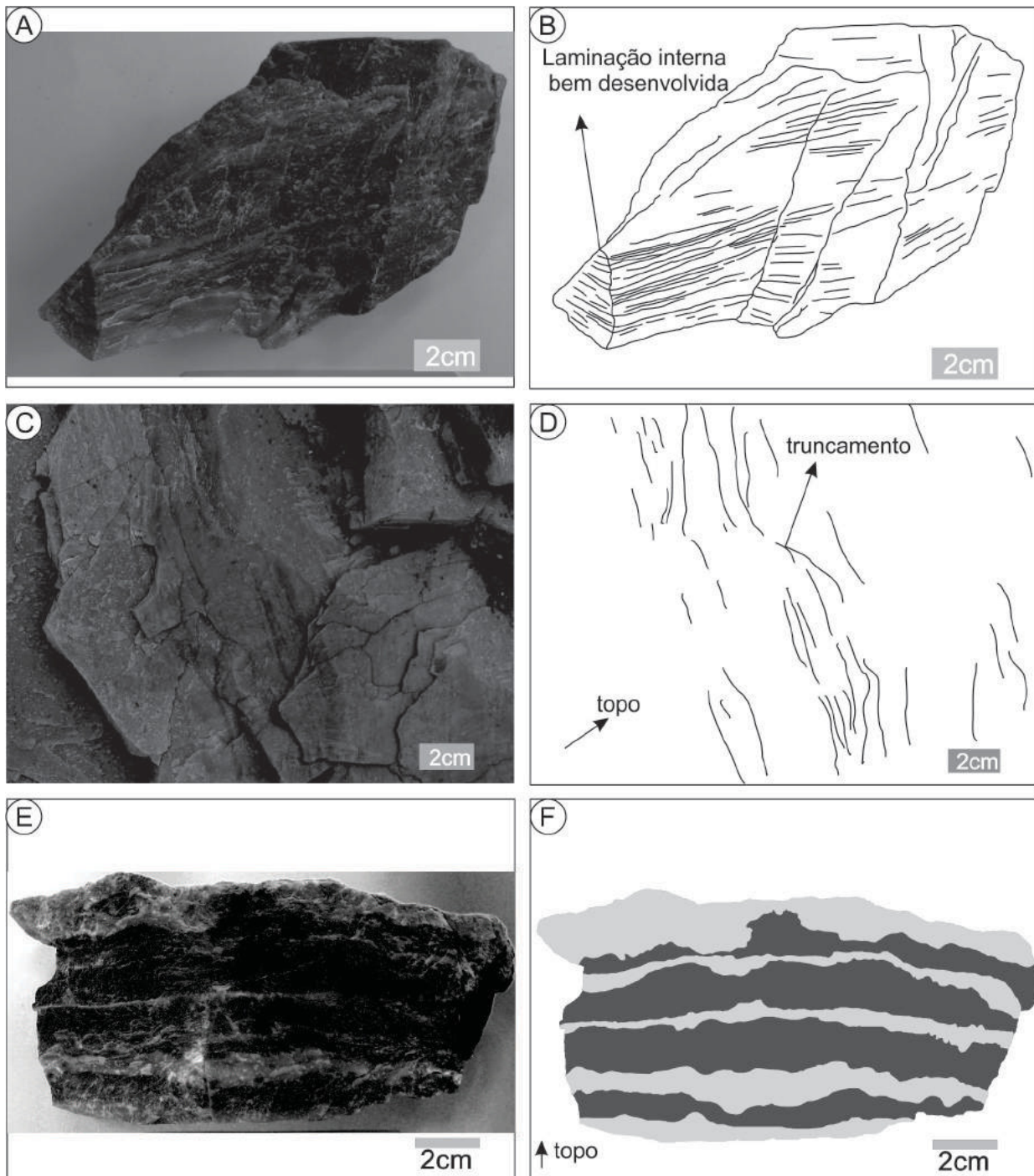


Figura 16 – Os diferentes morfotipos da fácies laminado e seu perfil laminar **a)** e **b)** Laminado plano-paralelo apresentando lâminas escuras mais desenvolvidas e mais espessas que as claras; **c)** e **d)** Laminado descontínuo, composto por lâminas descontínuas mal desenvolvidas e com espessuras centimétricas; **e)** e **f)** Laminado crenulado, esteira microbiana crenulada, exemplo de ocorrência da esteira como estrato, com lâminas bem desenvolvidas e crenulação suave.

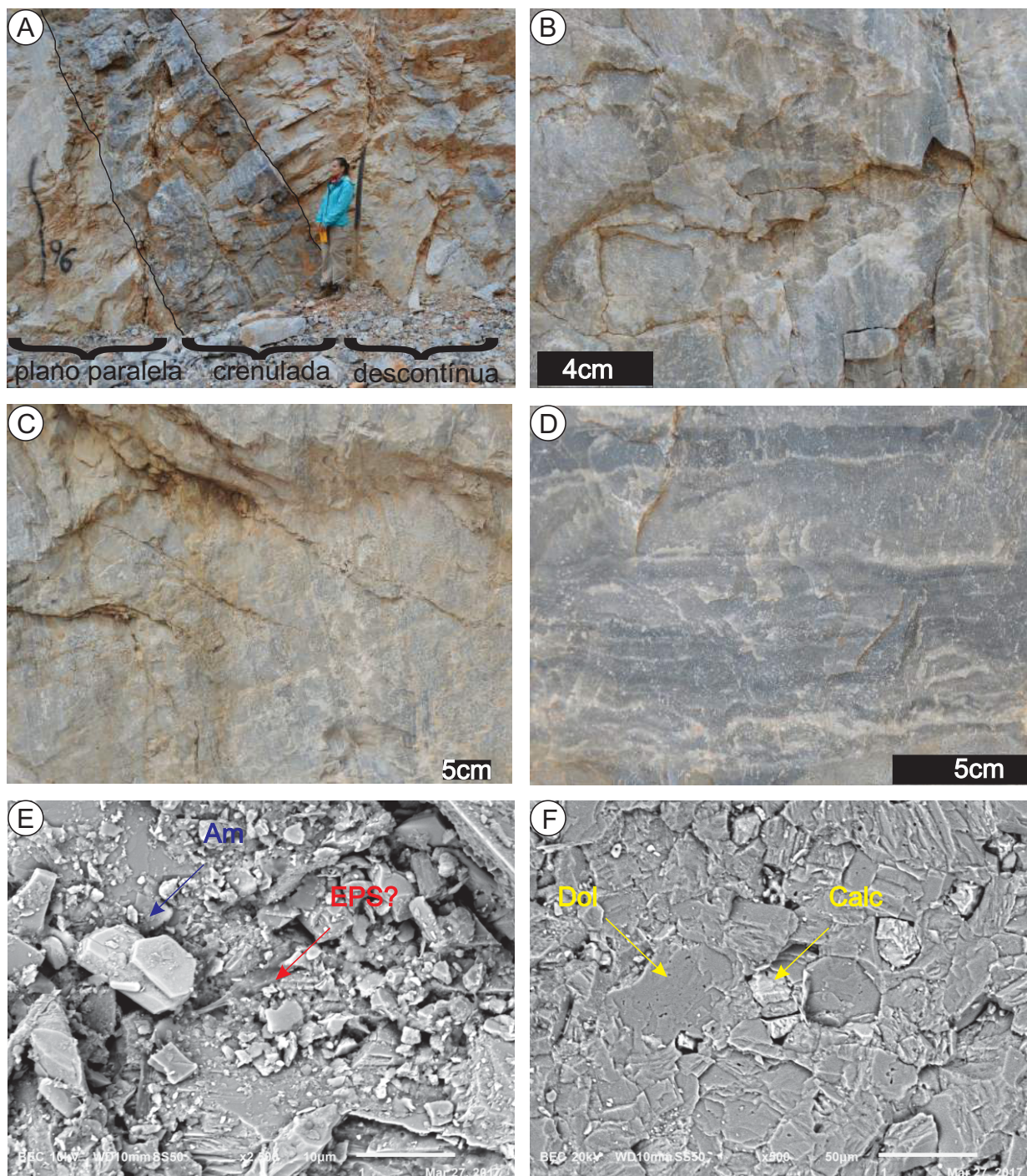


Figura 17 –a) Gradação entre os três morfotipos de laminado, da base para o topo: plano-paralelos, crenulados e descontínuos. Notar melhor desenvolvimento das esteiras microbianas crenuladas, bem como sua coloração predominantemente cinza-escuro comparado aos demais morfotipos; b) Laminado plano-paralelo, com gradação de espessura das laminações; c) Laminado descontínuo, mal desenvolvido, com predomínio de lâminas cinza-claro; d) Esteira microbiana crenulada, com truncamentos internos à laminação; e) Argilomineral hexagonal tabular indicado pela seta azul Am (C – 27%; MgO – 27%; Al_2O_3 – 8%; SiO_2 – 24%; K_2O – 13%) com possível EPS fossilizado, indicado na seta vermelha (CaO – 7%; C – 81%; Na_2O – 3%; MgO – 2%; Al_2O_3 – 1%; SiO_2 – 2%; Cl – 2%; K_2O – 1%); f) Preenchimento da porosidade por fases minerais carbonáticas ricas em Ca, indicado pela seta amarela “Calc” (CaO – 63%, C=33%, MgO=2%, SiO_2 =1%), calcita, em matriz dolomítica, indicado pela seta “Dol” (CaO – 41%, C=28%, MgO=29%, SiO_2 =1%).

A fácies *estromatólitos colunares homogêneos* (**Fig. 18a e b**) ocorre tanto de modo isolado como coexistindo com outros morfotipos. Quando isolados (86 m, 109 m e 110 m) são predominantemente cinza-escuro, mas podem ocorrer com coloração cinza-claro (**Fig. 11a**). Os estromatólitos dessa fácies são compostos por intercalações de lâminas milimétricas cinza-escuro e cinza-claro, convexas à parabólicas, com aumento de espessura da lâmina clara para o topo, em matriz cinza-claro podendo conter pequenas impurezas e grãos detríticos. Ocorrem com forma cilíndrica à subcilíndrica, podendo ter desenvolvimento de projeções laterais paralelas ao ramo maior e formação de pontes (**Fig. 22b**), sem bifurcações ou coalescência, em substrato de crescimento laminado crenulado e matriz cinza-claro.

Quando ocorrem coexistindo com outros morfotipos, estão geralmente associados à estruturas bifurcadas paralelas (**Fig. 22c e d**). Em alguns estratos (117-121 m) apresentam em média 50 cm de altura e espessura entre 3-5 cm, em matriz cinza-claro, podendo ou não ter substrato de crescimento. São espécimes delgados e contíguos. Quando bifurcados apresentam bifurcação paralela alfa (Fairchild e Sanchez 2015), com feixes digitados, sem desenvolvimento de pontes ou coalescências. A laminação interna é caracterizada por intercalações de lâminas cinza-escuro, submilimétricas à milimétricas, com lâminas cinza-claro milimétricas à centimétricas. A sua curva é lisa à levemente crenulada, com presença de microdescontinuidades. É frequente a presença de cabeças estromatolíticas quebradas em meio a matriz. A característica principal dessa morfologia é de colunas homogêneas, paralelas, com alturas chegando a 80 cm e terminações frequentemente bifurcadas.

Em outros estratos (121-124 m), além de colunas menores, com altura entre 10 e 30 cm, os estromatólitos apresentam variação de coloração entre cinza-escuro com matriz cinza, predominantes na área de estudo, e cinza-claro em matriz cinza-escuro. Há uma zona de transição com estromatólitos de diferentes colorações, com níveis em que predominam espécimes escuros e baixo desenvolvimento e adensamento dos claros, aumentando-os gradativamente, diferentemente do que ocorre com os espécimes escuros. Os estromatólitos cinza-escuro ocorrem tanto como colunares como bifurcados, lateralmente descontínuos, sem substrato de crescimento, cilíndricos à subcilíndricos, com colunas rugosas e aumento de espessura em direção ao topo, próximo a bifurcação. As laminações internas milimétricas são bem definidas, moderadamente convexas, com intercalação de lâminas cinza-claro e cinza-escuro, com espessuras maiores nas claras e desenvolvimento de microdescontinuidades. As ramificações não apresentam paralelismo, mas possuem coalescências e pontes desenvolvidas.

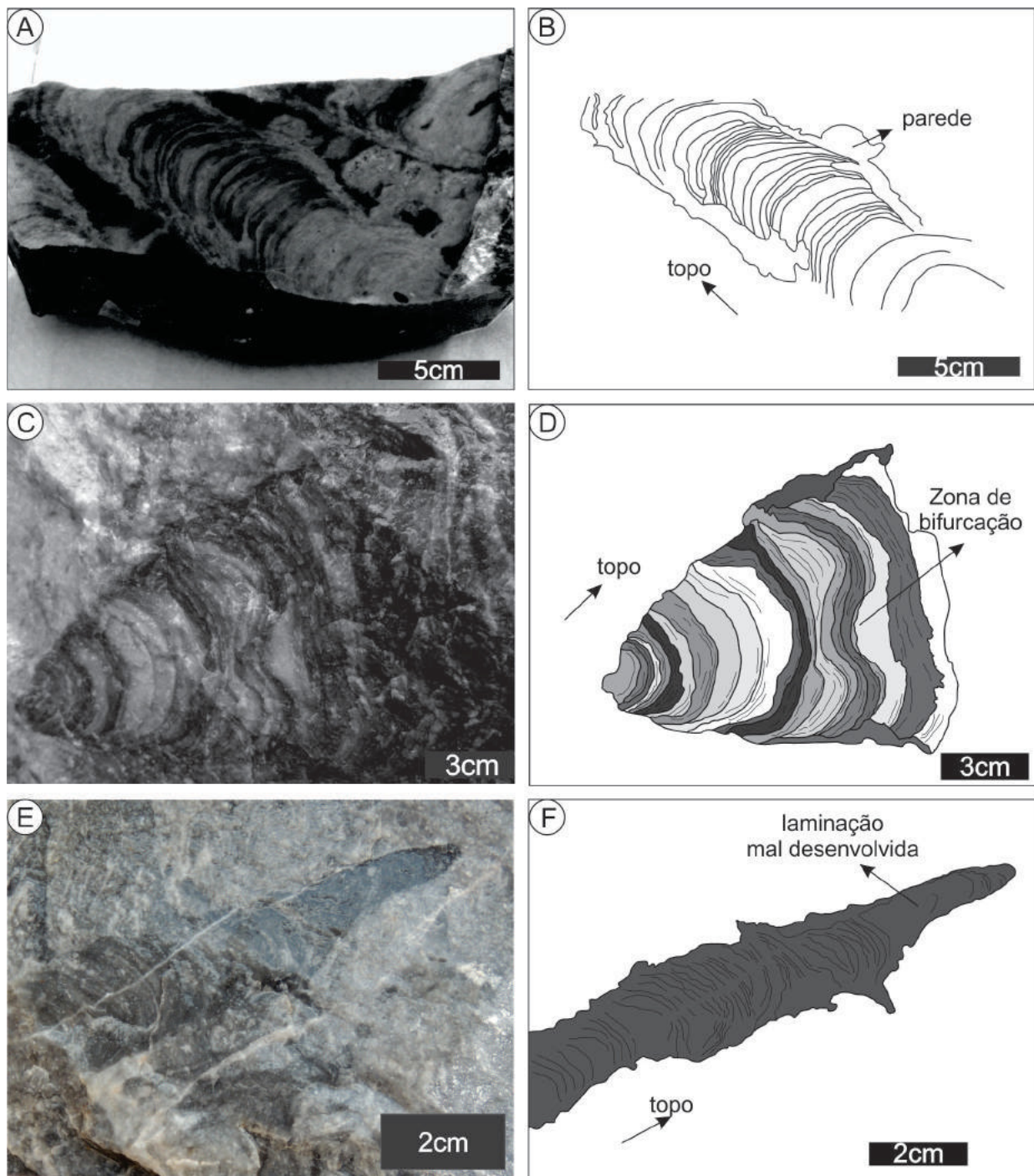


Figura 18 – Os diferentes morfotipos estromatolíticos com sua ilustração evidenciando a morfologia e o perfil laminar **a)** e **b)** Estromatólito colunar homogêneo, com parede reta e bem desenvolvida, laminação moderadamente convexa, bem definida, com lâminas claras mais espessas que as escuras; **c)** e **d)** Estromatólito club- shaped, com laminação convexa, crenulada, com lâminas cinza-claro mais espessas que as escuras. Nota-se tentativa de bifurcação próximo ao topo; **e)** e **f)** Estromatólito cônico (conophyton), cinza- escuro, com laminação pouco desenvolvida, moderadamente convexa e com leve curvatura.

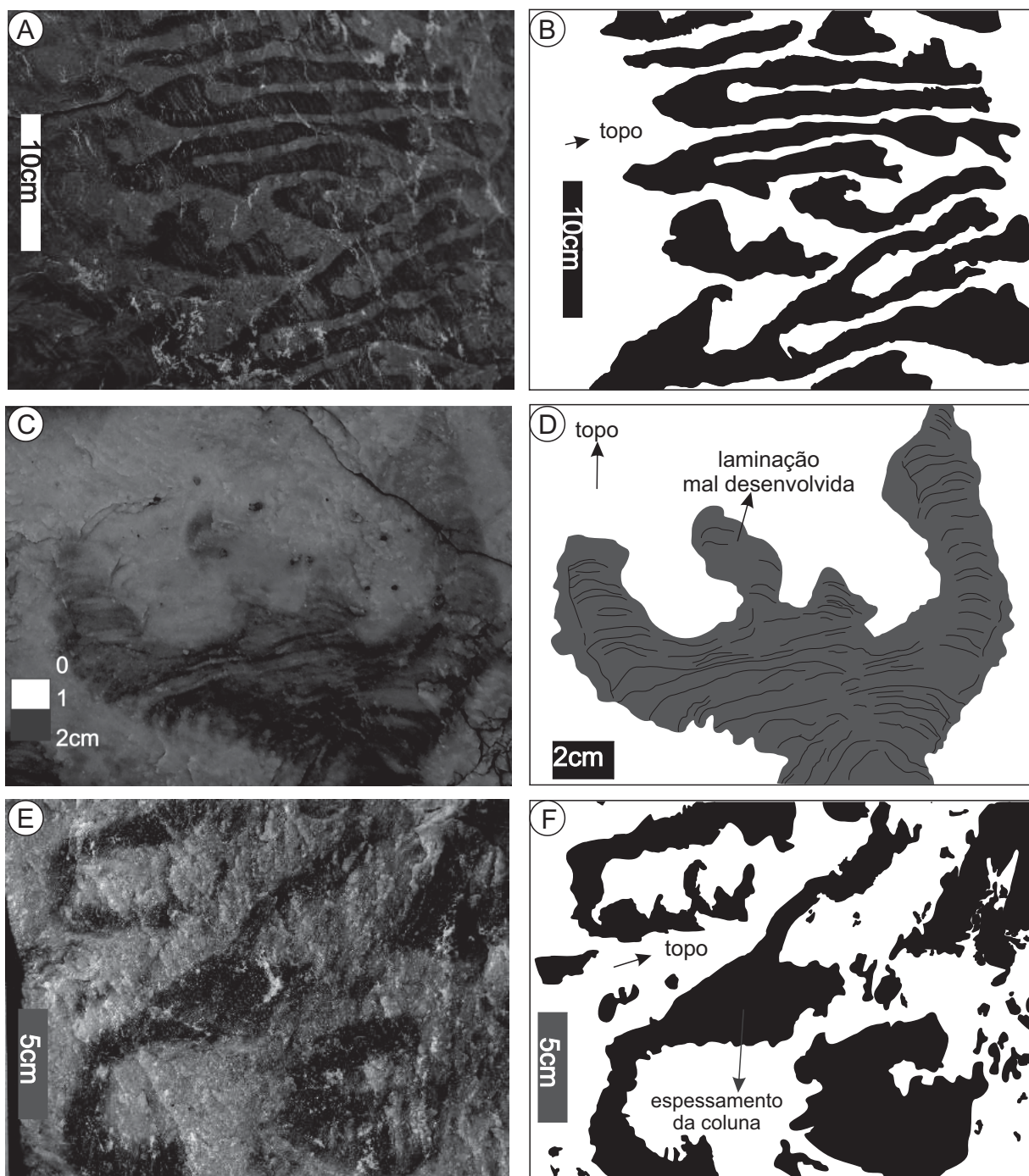


Figura 19 – Os diferentes morfotipos de estromatólitos bifurcados com ilustração evidenciando a morfologia e perfil laminar a) e b) Estromatólito bifurcado paralelo, com coluna de aproximadamente 25 cm e com laminação interna mal desenvolvida; c) e d) Estromatólito com bifurcações divergentes, com laminações planas à convexas com interrupções e com topo difundido na matriz; e) e f) Delicate branching stromatolite, com alargamento da coluna antes da ramificação, esta com desenvolvimento dendriforme, e laminação interna mal desenvolvida.

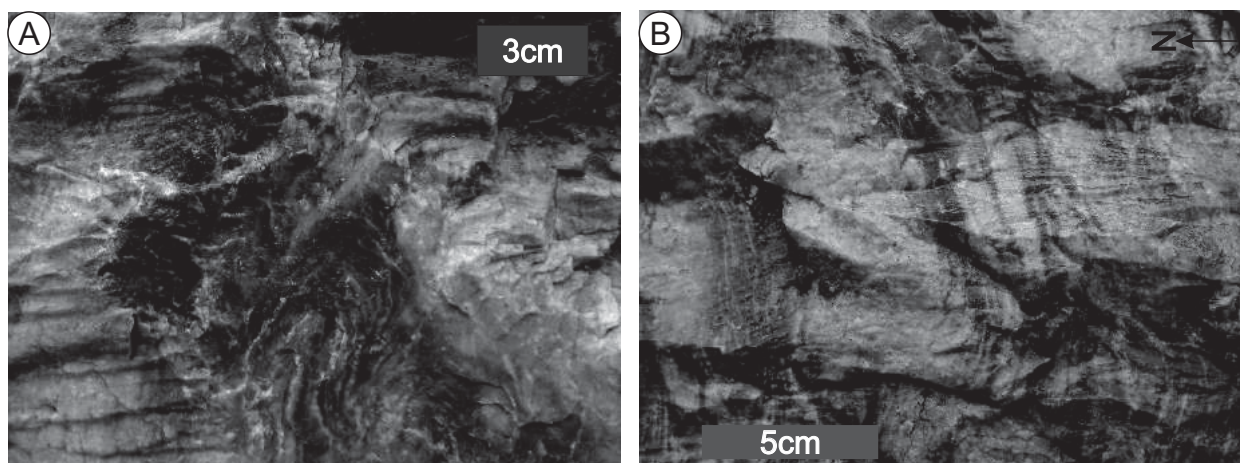


Figura 20 – a) Estromatólito pseudo-colunar, com substrato de crescimento no caso do laminado crenulado; **b)** Estromatólito pseudo-colunar em zona de alta energia e retrabalhamento, com truncamento no substrato laminado, porções claras e escuras intercaladas, com espessamento maior nas claras.

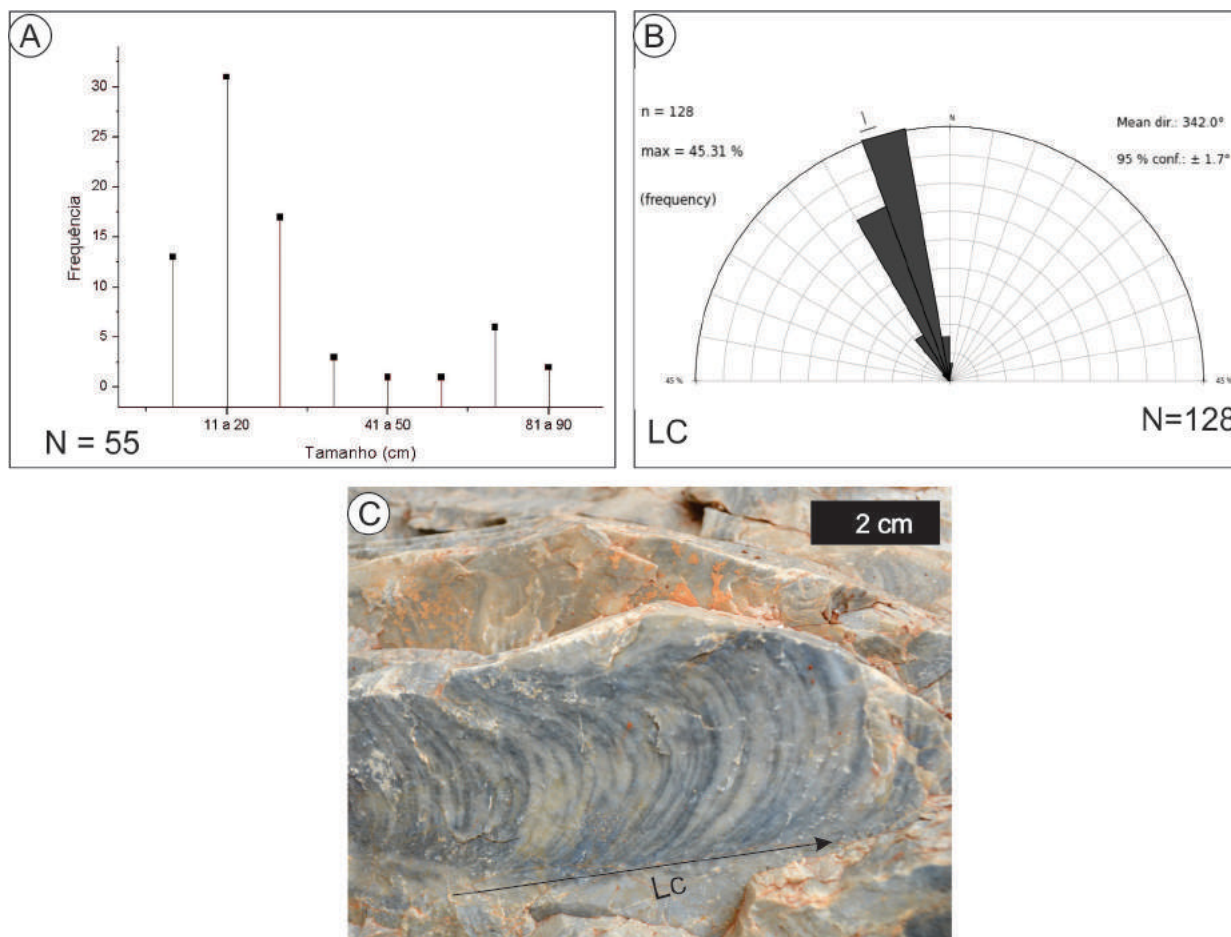


Figura 21 – a) Gráfico representando as frequências de alturas dos estromatólitos (n=55). Frequência máxima entre 11 e 20 cm, com registro de espécimes de até 90 cm; **b)** Projeção de rosetas das linhas de crescimento estromatolítico (n=128, frequência máxima em N342), sugerindo forte paralelismo entre as linhas de crescimento. Ressalta-se que a sessão estudada encontra-se basculhada, com mergulho médio de 42NW; **c)** estromatólito colunar homogêneo com indicação da linha de crescimento (LC), configurando topo para sul e base para norte.

Os estromatólitos colunares cinza-claro crescem em substrato cinza com forte alinhamento entre os espécimes, em dois níveis principais com espaçamento contíguo

e com estromatólitos quebrados em meio a matriz escura (**Fig. 22a**). A altura é de 5 cm no primeiro nível e de 20 cm no segundo, com diâmetro médio de 5 cm. No primeiro nível os estromatólitos são colunares homogêneos, sem coalescências e pontes, por vezes com bifurcações e variação no vetor de crescimento, com ramos paralelos, uniformes e pouco desenvolvidos. No segundo nível os estromatólitos são rugosos, com bifurcações e coalescências raras, apresentando desenvolvimento de pontes e projeções laterais divergentes ao ramo principal. Em ambos os níveis e geralmente nos estromatólitos claros, a laminação interna é menos reconhecida, com lâminas escuras submilimétricas mal desenvolvidas, ou com formas convexas à levemente rômbricas. Quando observada em MEV há variação interlaminar, com cristais relativamente bem desenvolvidos, maior granulometria, rugosidade e má formação dos cristais nas lâminas claras e granulometria mais fina nas lâminas escuras (**Fig. 22e**).

Os *estromatólitos colunares club-shaped* (**Fig. 18c e d**) são caracterizados por sua forma de cogumelo, em que a coluna alarga para o topo. Apresentam altura média de 10 cm, base de crescimento em esteiras microbianas crenuladas, com colônias espaçadas entre si. A laminação interna é moderadamente convexa, crenulada, submilimétrica à milimétrica, com intercalação de níveis cinza-claro e cinza-escuro, sendo os claros mais espessos, com até 3 mm. São estromatólitos lateralmente descontínuos, sem formação de pontes e coalescências, ocorrendo em algumas espécimes pequenas ondulações, que podem indicar o início de uma bifurcação não desenvolvida. A laminação é melhor caracterizada em análises em MEV, havendo variação na granulometria das lâminas, em que as claras são mais grossas que as escuras. Em ambas os cristais apresentam um aspecto manchado (**Fig. 22f**), com porções de maior densidade intracristalina, mas sem mudanças químicas associadas.

Os *estromatólitos colunares cônicos* (**Fig. 18e e f**) são caracterizados pelo topo mais fino que a base, com variação gradativa da espessura e altura média de 13 cm. Não há desenvolvimento de bifurcações, coalescências, mas com presença esporádica de pontes. Os espécimes são predominantemente cinza-escuro em matriz cinza-claro, novamente com inversão da coloração observada em um nível. A laminação interna é submilimétrica à milimétrica, com curvatura leve, melhor desenvolvida nos estromatólitos escuros, moderadamente convexa, e predomínio das lamina escuras para o topo.

A *fácies estromatólitos bifurcados paralelos* (**Fig. 19 a e b**) é a mais abundante entre os estromatólitos bifurcados. Comumente possui substrato em lâminas crenuladas e espessamento da coluna antes da ramificação, com espécimes cinza-escuro em matriz cinza-clara. A laminação interna é caracterizada por intercalação de lâminas submilimétricas cinza-claro e lâminas milimétricas cinza-escuro, pouco à moderadamente convexas. Ocorrem de duas formas: 1) com coluna mais espessa do que comprida, chegando até 20 cm de largura por 10 cm de altura (**Fig. 23a**); 2) com colunas compridas e delgadas, de altura média de 30 cm e diâmetro de 5 cm. Neste caso a coluna pode ser rugosa, com raras bifurcações dendriformes (**Fig. 23b**), com crenulações, bordas com superposição parcial e bem definidas, reconhecidas em planta como formas arredondadas elípticas e alongadas. Em imagens de MEV são observados cristais com alta rugosidade, associados a massas amorfas e filamentosas e minerais placóides e tabulares (**Fig. 23c**). Há desenvolvimento de microporosidade, sem preenchimento por minerais secundários.

Os *estromatólitos divergentes* (**Fig. 19c e d**) ocorrem apenas no topo do perfil, em matriz cinza a cinza-claro, com espécimes cinza-escuro e média de 8 cm de altura por 10 cm de largura. São espaçados entre si, de pouco a muito divergentes, comumente com mais de uma ramificação desigual, não sendo observadas pontes e

coalescências. A laminação é plana à convexa, por vezes interrompida, centimétrica à milimétrica, com aumento da espessura das lâminas claras, cada vez mais difusas na matriz em direção ao topo, dificultando o reconhecimento das estruturas devido ao menor contraste.

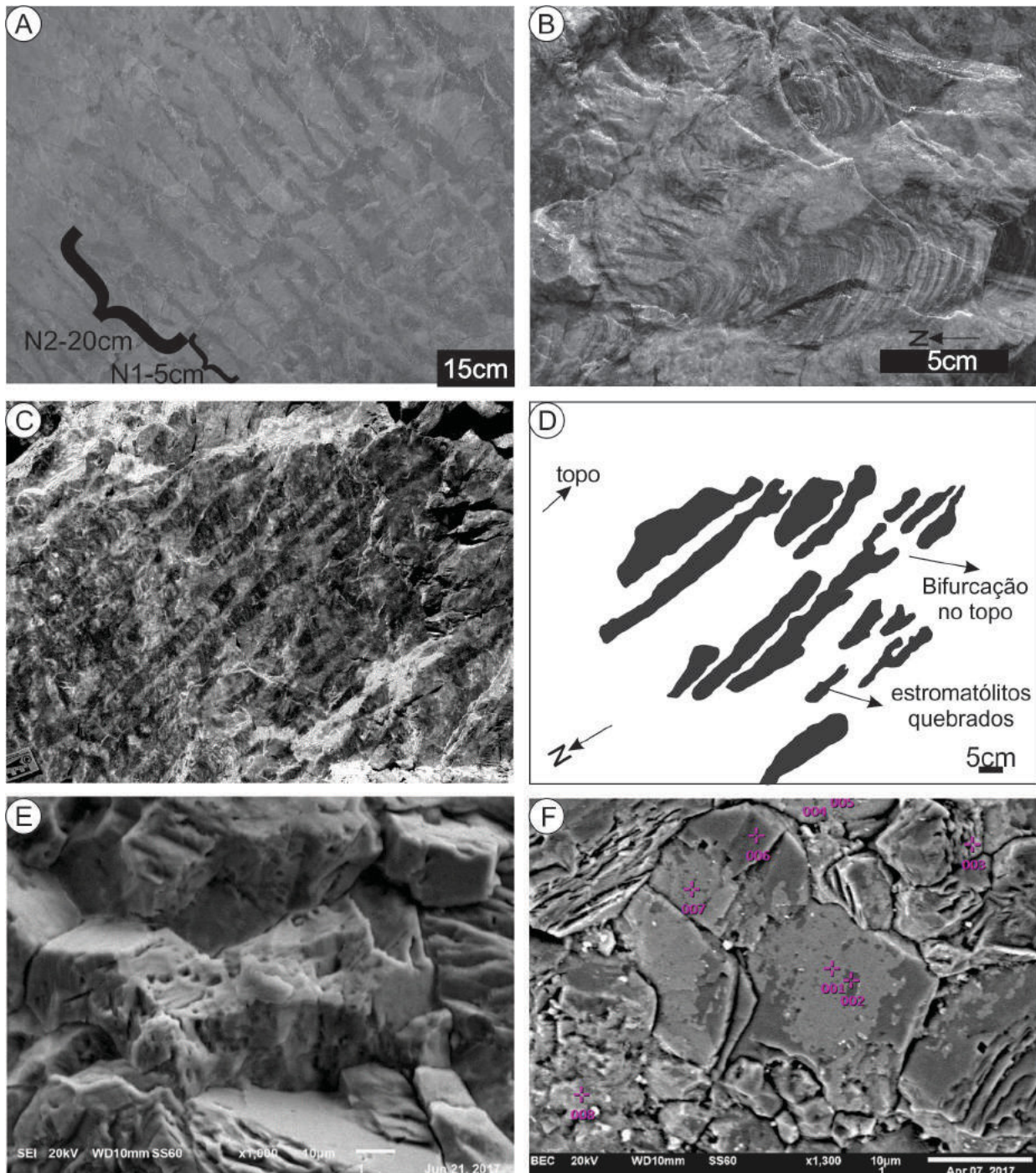


Figura 22 – a) Dois níveis de desenvolvimento de estromatólitos colunares homogêneos cinza-claro. Nível um (N1) com menor altura (até 5cm) e (N2) nível dois com espécimes maiores (até 20cm); **b)** Estromatólito colunar com base de crescimento no laminado, desenvolvimento de projeção paralela ao ramo principal e espessamento leve da coluna em direção ao topo; **c)** e **d)** Estromatólitos colunares mais cumpridos, com bifurcação plano-paralela nas extremidades e presença de espécimes quebrados na matriz entre as colunas; **e)** Imagem de MEV em elétrons secundários da lâmina escura dos estromatólitos colunares claros, cristal rugoso em matriz de granulometria muito fina (CaO= 32%, C=46% Mg= 31% SiO₂=1%). Rugosidade pode estar associada a EPS (CaO= 8%, C=81% Mg= 9% SiO₂=1; **f)** Imagem de MEV em elétrons retro-espalhados de estromatólito club-shaped, com minerais de

aspecto manchado, sem diferença química nos pontos analisados, com média de (CaO=37% C=31%, MgO=31%, SiO₂=1%).

Os cristais de dolomita analisados em MEV mostram-se bem formados ou com alta rugosidade. Quando com alta rugosidade, ocorrem comumente associados à massas amorfas com baixa densidade e precipitação mineral ao redor. Nesta fácies há desenvolvimento de microporosidade preenchida por calcita.

A fácies *delicate branching stromatolite* (**Fig. 19d e e**) é caracterizada por diversos níveis de formação de estromatólitos bifurcados de, em média, 3 cm de altura, com coloração cinza escuro em matriz cinza clara. Ocorrem de modo contíguo à próximos, com coluna reta à levemente curva, geralmente com espessamento antes de ramificar. Estes ramos são pouco à muito divergentes e quando melhor desenvolvidos são dendriformes e desiguais. A laminação interna é difusa, sem limites bem definidos e com predomínio de lâminas escuras. Em MEV é observado variação granulométrica com cristais mais grossos e bem formados nas lâminas claras. Nas lâminas escuras, por sua vez, são comuns minerais rugosos associados a massas amorfas e filamentosas (**Fig. 23d**), por vezes com precipitação mineral ao redor. Há, na referida fácies, microporosidade desenvolvida sem preenchimento por fases secundárias (**Fig. 23e**).

Os *estromatólitos pseudocolunares* (**Fig. 20a e b**), também chamados de estratiformes ou lateralmente ligados, são caracterizados por estromatólitos mal desenvolvidos, compostos pela intercalação parabólica de lâminas milimétricas crenuladas cinza-escuro e cinza-claro. Com base no laminado crenulado, apresentam em média 10 cm de estratos estromatolíticos intercalados com níveis cinza-claro de 30 cm com granulometria mais grossa e sem desenvolvimento de morfotipos microbiais. A continuidade lateral do nível estromatolítico é por vezes interrompida pelos níveis claros, gerando truncamento nas lâminas e aspecto de retrabalhamento. Em MEV são observados cristais com melhor formação e maior granulometria nos níveis claros, assim como maior quantidade de grãos de quartzo e outros minerais detríticos com relação aos cristais dolomíticos (**Fig. 12f**).

Os *trombólitos* são caracterizados pela trama coagulada (**Fig. 24a e b**), com *clots* cinza-escuro, com diâmetro milimétrico à submilimétrico, subarredondados e coalescentes. A matriz cinza-claro individualiza os *clots* e apresenta aspecto mais cristalino, com grãos maiores e melhor formados, mas sem individualização dos cristais a olho nu. Nas análises feitas em MEV, são observadas massas amorfas de baixa densidade, cristais finos à muito finos, bem formados e grãos isolados de alta densidade (**Fig. 24c**),

A feição *grumosa* é uma variação dos trombólitos (**Fig. 24d**), com *clots* mal formados e por vezes com feições de recristalização na matriz. Esses *clots* ocorrem em cores cinza-claro e cinza-escuro, milimétricos à centimétricos, em matriz com tonalidades mais claras. Nos níveis que apresentam feições de recristalização a matriz possui maior cristalinidade, com cores esbranquiçadas. Em MEV são observados cristais de carbonato com zoneamento interno, com núcleos menos densos que as bordas (**Fig. 24e**), grãos isolados de alta densidade e minerais tabulares associados à massas amorfas de baixa densidade (**Fig. 24f**).

As feições *recristalizadas* (**Fig. 24g**) são restritas e ocorrem entre estratos dos trombólitos grumosos com aspectos de recristalização (59 m), caracterizada por um nível maciço com cristais bem formados, esbranquiçados, de aspecto sacaroide. Em MEV são observados cristais euédricos, clivagens bem desenvolvidas e granulometria grossa (**Fig. 24h**).

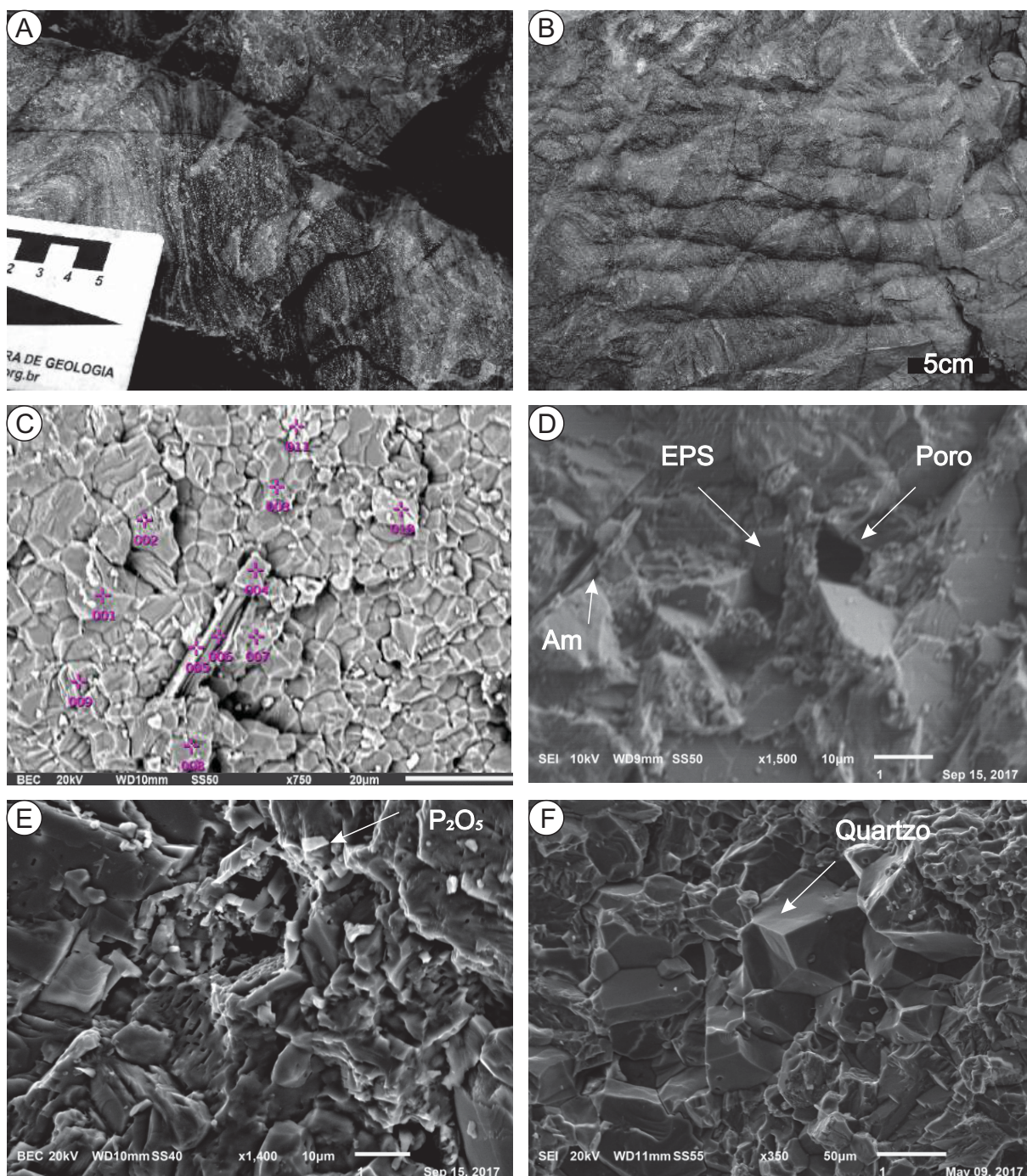


Figura 23 – **a)** Estromatólitos de diâmetro maior que a coluna, bifurcação paralela com alargamento significativo antes da bifurcação e com as bifurcações de aspecto club-shaped; **b)** Estromatólitos com bifurcações paralelas à dendriformes; **c)** Imagem de MEV em elétrons retro espalhados da fácies bifurcado plano-paralelo, com cristais dolomíticos (CaO – 25%, C – 45%, MgO – 30%), argilominerais com hábitos tabulares e placóides (C – 19%, MgO – 29%, Al₂O₃ – 11%, SiO₂ – 27%, K₂O – 13%); **d)** Imagem de MEV em elétrons secundários da fácies delicate branching stromalite, com porosidade desenvolvida, filamento com precipitação mineral ao redor - EPS (CaO – 9%, C – 78%, MgO – 8%, Al₂O₅ – 2%, SiO₂ – 2% SO₃ – 1%) e minerais tabulares associados - argilominerais (CaO – 12%, C – 48%, MgO – 13%, Al₂O₅ – 7%, SiO₂ – 15% K₂O – 5%); **e)** Imagem de MEV em elétrons secundários da fácies delicated branching stromatolite, com cristais dolomíticos rugosos (CaO – 27%, C – 45%, MgO – 28%) e grão com composição fosfática (P₂O₅ - 76%, SiO₂ – 24%); **f)** Imagem de MEV em elétrons secundários da porção clara da fácies pseudocolunar. Cristais maiores, bem formados, com ocorrência de quartzo (SiO₂ – 51%, C – 49%).

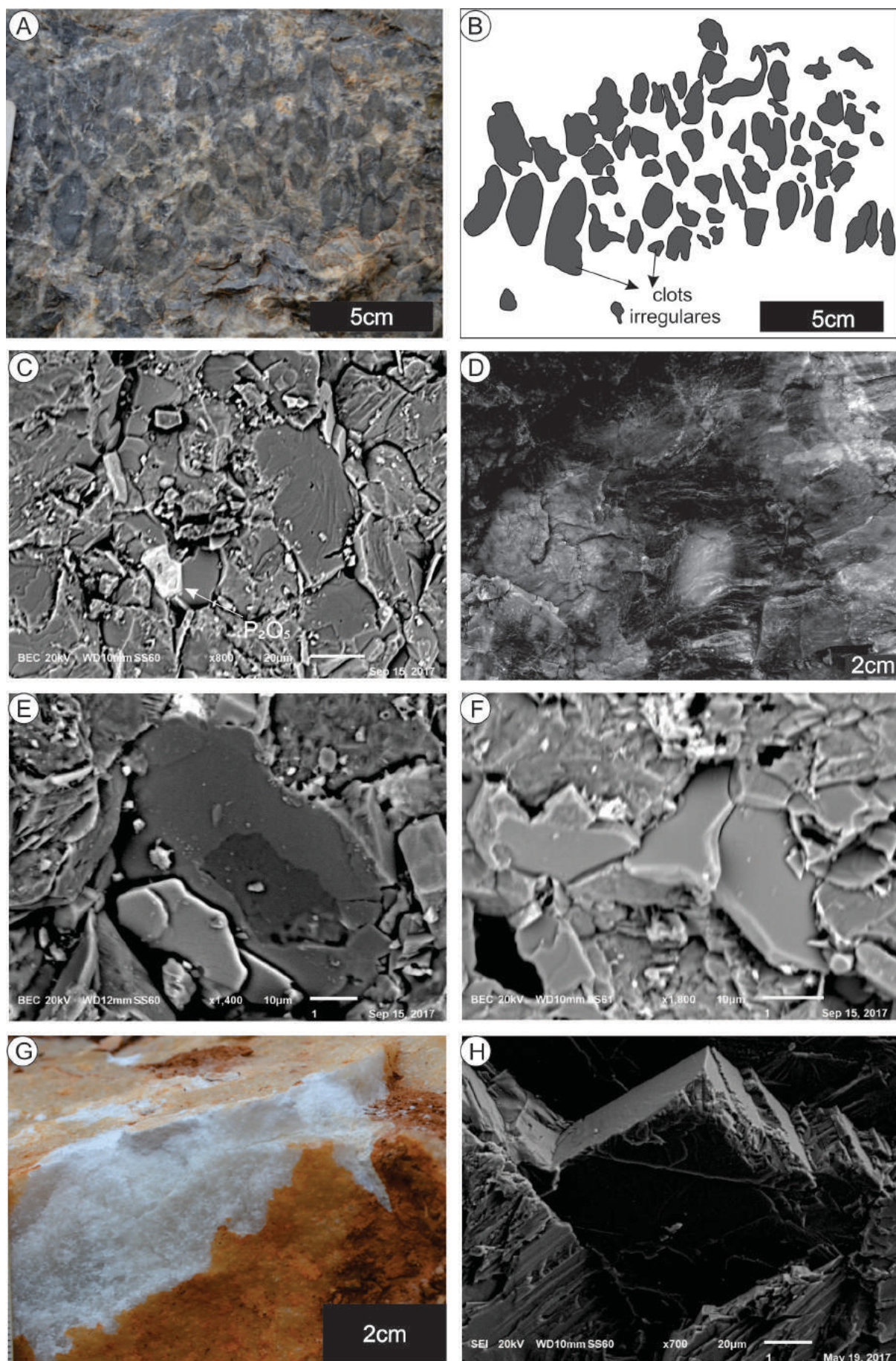


Figura 24 – a) Trombólito com clots milimétricos à centimétricos, cinza-escuro em matriz cinza-claro; **b)** Silhueta dos clots desenvolvidos nos trombólitos; **c)** Imagem de MEV em elétrons retro espalhados com

ocorrência de grão isolado de alta densidade e composição fosfática (CaO – 37%, C – 40% SiO₂ – 4% P₂O₅ – 19%); **d)** Fácies grumoso com clots cinza-claro e matriz cinza-escuro; **e)** Fotomicrografia em MEV de grão com zoneamento interno de núcleo menos denso com composição mais silicática e carbonosa (CaO – 6%, C – 70%, MgO – 7%, SiO₂ – 17%) e bordas mais densas e calcíticas (CaO – 76%, C – 12%, MgO – 6%, SiO₂ – 6%); **f)** Fotomicrografia de argilominerais com hábito tabular (C – 37% MgO – 6% Al₂O₃ – 15% SiO₂ – 31%, K₂O – 11%); **g)** Feições de recristalização, em afloramento. Notar aspecto sacaroidal dos cristais e coloração branca; **h)** Imagem de MEV em elétrons secundários do recristalizado, com cristal euédrico bem desenvolvido de calcita (O – 55%; C- 24%; Ca- 20%, Si – 1%).

A fácies **flat pebble conglomerate (FPC)** é caracterizada por rochas de aspecto macroscópico retrabalhado *in situ*, em estratos de espessura centimétrica a decimétrica distribuídos em praticamente todo o perfil, tanto na base como no topo (3 m, 93 m, 99 m, 103 m e 106 m). São conglomerados matriz sustentados, com clastos esparsos de coloração cinza-escuro, imbricados, tabulares de espessura geralmente milimétrica e comprimentos variáveis, de milímetros (**Fig. 25a**) à aproximadamente 5 cm (**Fig. 25b**), em matriz cinza-claro. Ocorrem estratigraficamente acima dos estromatólitos *club-shaped* ou esteiras microbianas crenuladas.

A **fácies brecha (Fig. 25c)** é encontrada próxima a pequenas falhas e metadolomitos intensamente fraturados, gerando níveis brechados de 10 cm, que ocorrem na base do perfil. São metadolomitos de matriz cinza-claro com clastos cinza-escuro angulosos, milimétricos à submilimétricos, sem orientação preferencial. Em análises ao MEV, nota-se matriz composta por cristais menores do que 10 µm, com clastos de granulometria variada, relativamente mais densos que a matriz (**Fig. 25d**).

As **venulações** ocorrem apenas na base do perfil, sendo caracterizada por metadolomitos cinza-escuro à claro, maciços, intercalados por vênulas cinza-claro à esbranquiçadas, milimétricas à centimétricas (**Fig. 25e**). São irregulares, plano-paralelas à crenuladas, gerando um bandamento que acompanha a variação de cor, por vezes com estruturas de sobrecarga e, em raros casos, como estruturas perpendiculares ao bandamento. A venulação é mais densa e mais espessa (5 cm) em zonas catacladasas, geralmente próximas às brechas, onde o metadolomito apresenta maior densidade de fraturas em diferentes direções. Essa fácies ocorre associada à fácies laminado, com ação de venulação formada por processos secundários. Em análises ao MEV pode ser observado que a matriz entre as vênulas não apresenta alteração textural, mesmo em vênulas com cristais maiores e bem formados (**Fig. 25f**), exibindo características muito semelhantes as demais fácies.

5.3.1 Resultados Geoquímicos e Mineralógicos

Os resultados mineralógicos por DRX indicam que a assembleia mineral das fácies estudadas é composta por dolomita (100-66%), quartzo (34-0%), por vezes com traços de ilita, muscovita, grafita e zircão, com exceção de quando recristalizado, composta apenas por calcita. O quartzo é mais abundante na fácies trombólito, estromatólitos colunares e *club-shaped* e nos laminados crenulados e descontínuos. Nas demais não ultrapassa 10% do total de minerais. Nos estromatólitos ocorrem variações relacionadas à coloração da rocha analisada, nos quais os espécimes cinza-claro apresentam maior quantidade de quartzo que as fases escuras.

As análises em FRX, cujos óxidos principais estão representados nos perfis quimioestratigráficos da **Figura 14**, apresentaram resultados compatíveis com assembleia mineralógica predominantemente composta por dolomita e quartzo, com

CaO entre 24,57-31,22%, MgO 17,3-22,0%, SiO₂ 0,02-14% e média de 46% de perda ao fogo. Não foram observadas variações composicionais e mineralógicas na matriz, na estrutura microbial e nos clastos.

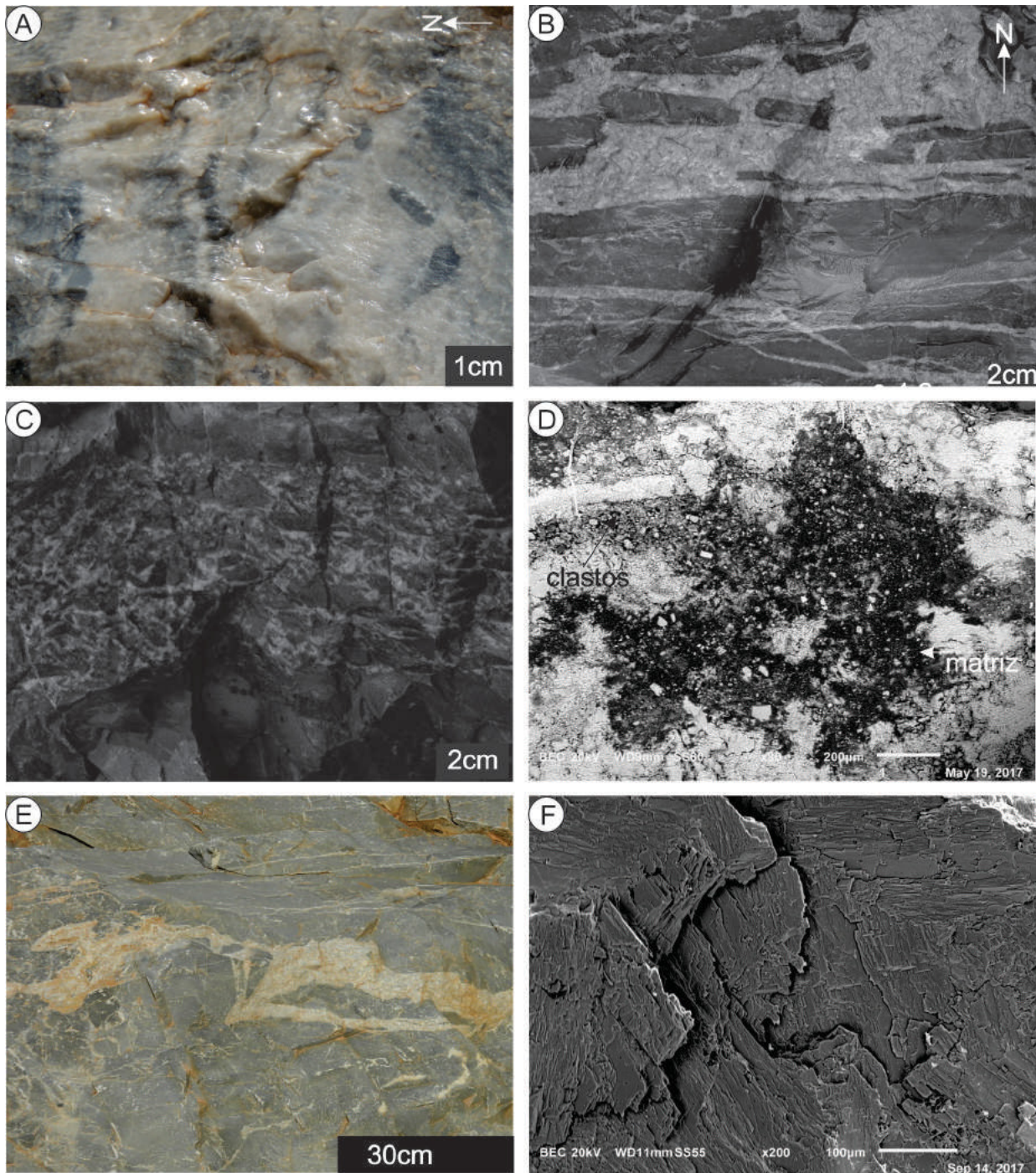


Figura 25 – a) FPC com clastos milimétricos. Ocorre logo após estromatólito club-shaped; b) Flat pebble conglomerate da base do perfil com clastos imbricados de até 10 cm; c) Fácies brecha com clastos angulosos e de diversos tamanhos; d) Imagem de MEV (BEC) da fácies brecha, com indicação dos clastos nas porções mais densas (O= 30%, C=35%, Mg=3%, Al = 3%, Si=18% Ca=11%) e da matriz nas porções menos densas (O= 44%, C=33%, Mg=6%, Si=10% Ca=7%); e) Amostra do venulado, com vênula espessa levemente discordante ao acamamento; f) Imagem em MEV (BEC) da vênula (CaO – 31%, C – 38%, MgO – 31%), com cristais de maior granulometria que a matriz.

A razão Ca/Mg nos metadolomitos tem média de 1,42, variando entre 1,46-1,41, sendo os maiores valores associados às fácies laminado crenulado, plano-paralelo e

flat pebble conglomerate, exceção feita quando em feições recristalizadas, de composição calcítica e razão de 120,09. Análises de MEV-EDS sugerem teores de CaO em 40%, C em 30% e MgO em torno de 30%, com razão Ca/Mg maior nos níveis cinza escuros, com relação diretamente proporcional entre concentrações de C e MgO. Os teores de Sr variam pouco nas fácies dolomíticas, entre 36-58 ppm, com pico de 181 ppm na fácies composta por calcita, recristalizado. O Fe_2O_3 varia entre 0,04% e 0,28%, estando as maiores concentrações associadas às fácies laminado plano-paralelo, grumoso e venulado, podendo estar associado com o lâmina d'água, apresentando maiores proporções de óxido de ferro em fácies mais profundas.

A presença de ilita é atestada tanto em análises DRX quanto por MEV, com aspectos morfológicos compatíveis e composição por EDS com Al_2O_3 , Na_2O , SO_3 , P_2O_5 , Cl e K_2O , associados à fases com alto teor de SiO_2 . Algumas análises EDS em argilominerais apresentam padrões compatíveis com teores significativos de Mg e Ca. Os resultados de FRX sugerem uma correlação positiva entre as porcentagens de K_2O e Al_2O_3 (**Fig. 26**), que pode ser um indicador da presença de filossilicatos, com maiores concentrações na fácies laminado crenulada, na qual a ilita foi diagnosticada por DRX.

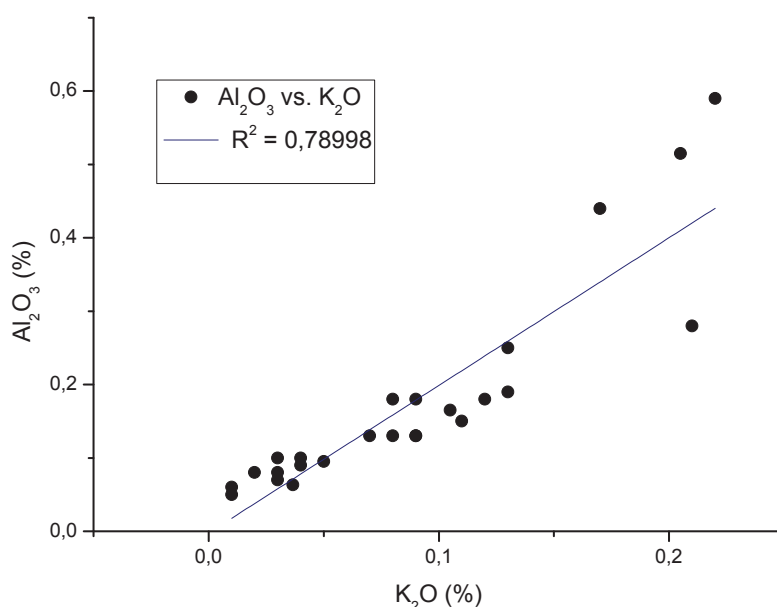


Figura 26 – Gráfico dos óxidos Al_2O_3 versus K_2O das análises de FRX das amostras do perfil. Correlação positiva ascendente com $R^2 = 0,078998$, indicando afinidade geoquímica entre os elementos, associados a ocorrência de argilominerais.

Em análises em MEV-EDS observadas foram observadas massas amorfas e filamentos de baixa densidade, com teores de carbono de até 91%, parcialmente recobertas por precipitação de carbonato, nas fácies esteira microbiana crenulada, estromatólito pseudocolunar e estromatólito colunar homogêneo, *club-shaped*, bifurcado plano-paralelo e divergente. Análises pontuais em zonas próximas aos filamentos há aumento significativo de SiO_2 e Al_2O_3 , com traços de Na_2O , SO_3 , Cl e K_2O , sugerindo a ocorrência de argilominerais associados.

Os estromatólitos colunares homogêneos claros, podem ser diferidos dos escuros por apresentarem em MEV-EDS maior concentração de SiO_2 , em torno de 10% a mais, com fases relativamente mais densas, compostas por FeO (54%). Nas esteiras microbianas também são observados minerais com alta densidade, por sua vez ocorrem com elevadas composições de TiO_2 (80%) e ZrO_2 (43%), provavelmente contribuição terrígena. Minerais de baixa densidade ocorrem nas fácies esteira

microbiana crenulada com composições elevadas de Na₂O, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, MnO e FeO.

Cristais de calcita são observados em MEV-EDS da em feições recristalizadas, corroborando as análises de DRX e FRX, ou nos metadolomitos preenchendo microporosidades e nas bordas de cristais zonados. O FeO ocorre em maiores porcentagens nas fácies estromatolíticas colunares com colunas altas. São observadas concentrações pontuais de P₂O₅ nas fácies trombólito e grumoso, com teores de até 20%, e na fácies estromatólito *delicate branching*, com teores de até 11%.

5.5 DISCUSSÃO

A integração dos dados estratigráficos, petrográficos e geoquímicos permitiu reconhecer evidências de biogenicidade nos metadolomitos da Formação Capiu, confirmando a preservação das características originais do ambiente deposicional, mesmo após o metamorfismo e a tectônica regional. O registro de isógradas e zonas preservadas nos metapelitos demonstra que na região podem coexistir faixas metamorfasadas em diferentes graus, com faixas em que as características sedimentares encontram-se preservadas (Santos *et al.* 2018). Nos metadolomitos ocorre o mesmo, de modo a ser possível reconhecer uma sucessão de aproximadamente 100 metros de metadolomitos com origem influenciada e/ou induzida pela ação biológica (Dupraz *et al.* 2009), reconhecidas como fácies microbiais, permitindo um avanço nos estudos dos estromatólitos da Formação Capiu (Guimarães *et al.* 2002, Silva 2010, Bahniuk 2007, Jucharcks 2006, Fairchild *et al.* 2015).

A biogenicidade das fácies carbonáticas pode ser avaliada pelos aspectos: 1) morfológicos como, por exemplo, as laminações internas convexas dos estromatólitos (Arwmik *et al.* 1983, Kannard e James 1986); 2) base de crescimento em esteira microbiana crenulada e o padrão uniforme na linha de crescimento, indicando resposta da ação fotossintética (Silva *et al.* 2008); 3) padrões químicos que confirmam a hipótese de origem microbiana, com massas amorfas e filamentos com concentrações de carbono entre 60-90%, observados nas análises em MEV-EDS, que se assemelham a registros modernos de EPS (*substâncias poliméricas extracelulares*), com precipitação de carbonato ao redor dessas estruturas (**Fig. 23d**); 4) A microtextura observada nos metadolomitos pode refletir aspectos genéticos ainda preservados, com cristais rugosos nas porções em que ocorrem os filamentos de EPS, sendo produto da ação microbiana (Wei *et al.* 2015). Silva (2010) observou feições semelhantes os EPS descritos, interpretando como mucilagens de bactérias e feições semelhantes à cocóides. E por fim,

O reconhecimento das fácies carbonáticas em uma seção contínua, com registros sedimentares preservados, possibilitou a construção de um modelo deposicional para unidade dolomítica da Formação Capiu. Contudo, é comum o desenvolvimento de tectonofácies modificando parcialmente, ou até mesmo obliterando, os registros originais (Howell 1995). A tentativa de nomear estas fácies segue o conceito de avaliar o grau de metamorfismo e preservação das características originais. A recristalização é evidenciada nas análises de MEV-EDS por cristais maiores, bem formados, sem rugosidade evidenciada. A composição química observada é anômala em relação as demais fácies, composta apenas por calcita, maiores concentrações de Sr e a razão Ca/Mg alta. A **fácies brecha** se desenvolve em zonas de cataclasmamento, algumas vezes sub-paralelas ao acamamento, podendo se confundir com brechas de

origem sedimentar. Seu reconhecimento é facilitado pela presença de fragmentos angulosos, sem orientação preferencial e com intenso desenvolvimento de vênulas (**feições venuladas**). Uma das tarefas mais importantes reside na distinção de texturas e estruturas geradas pelo metamorfismo e pela ação tectônica das originadas no processo deposicional, sendo que ambas muitas vezes podem ser confundidas em campo.

5.5.1 Fácies e Processos Depositionais

Como a biota associada à formação dos carbonatos da Formação Capiru não é conhecida, a interpretação paleoambiental foi construída a partir das características morfológicas, sedimentares, químicas e mineralógicas, bem como sua sucessão e posição no registro. O posicionamento estratigráfico original é atestado pela constância da linha de crescimento dos estromatólitos, apesar das modificações tectônicas, indicando que a base e o topo da coluna se mantiveram constantes durante a deposição de toda sucessão carbonática.

A fácies **trombólito** observada na área é similar às descritas por Aitken e Narbonne (1989), por vezes com *clots* mais desenvolvidos. A formação dessas fácies ainda é muito discutida. Braga *et al.* (1995) apontavam formação de trombólitos tanto por ação orgânica como inorgânica. Kennard e James (1986) associavam apenas a calcificação biológica *in situ*, com comuns bioturbações posteriores. Para Kah e Grotzinger (1992), quando há detrito entre os *clots* são associados eventos catastróficos durante a formação, como grandes tempestades. Quando não há, implica em um aporte sedimentar muito baixo ou crescimento rápido de organismos responsáveis pela precipitação carbonática. Como ambiente formador desta fácies adota-se a proposta de Aitken (1967) associada com a de Browne e Demicco (1988) e Braga *et al.* (1995), de ambiente inframaré com aporte sedimentar irregular associado.

A feição *grumosa* ocorre intercalada com os trombólitos e é interpretada como variação faciológica destes, por efeitos de retrabalhamento *in situ*, diagenéticos e/ou tectonometamórficos, como evidências há o aspecto grumoso, aumento de SiO₂ e desenvolvimento inicial de recristalização, pode estar associada a proposta de Kah e Grotzinger (1992) se formação associada a eventos catastróficos. Bahniuk (2007) descreve fácies similares em rochas carbonáticas da Formação Capiru como trombólitos, indicando heterogeneidade no material e descrevendo grumos micríticos como possíveis *clots*. Em MEV corrobora-se a similaridade entre as duas fácies, devido a ocorrência dos argilominerais e possíveis apatitas detríticas.

Os **estromatólitos colunares homogêneos** com comprimentos maiores que 50 cm, colunas lisas, homogêneas e bifurcações paralelas nas terminações, são formados em ambientes intermaré a submaré e esculpidos pela ação de fluxos que estabilizam o diâmetro da coluna, deixando ela ereta e impedindo a coalescência dos espécimes. As variações morfológicas são associadas à dinâmica do fluxo. Com o aumento na energia do fluxo ocorre a quebra da coluna estromatolítica, isso gera a ocorrência das cabeças estromatolíticas quebradas na matriz. Já quando a variante é a carga sedimentar do fluxo, pode gerar acúmulo sedimentar no topo da cabeça ocorrendo a ramificação ou até a interrupção do crescimento (Bosak *et al.* 2013b). A baixa energia próxima ao topo dos estromatólitos e baixo transporte de sedimentos entre colunas geram estromatólitos pequenos, com maiores diâmetros e espaços entre colunas (Bosak *et al.* 2013b). A distância entre colunas é proporcional a intensidade da ação de

ondas, de modo que espaçamento pequeno entre as colunas indica atuação de ondas ou correntes durante a deposição (Hoffman 1976, Altermann 2008). Os espécimes com alta razão altura/diâmetro, coluna homogênea e ereta, são correlacionáveis ao grupo *Boxonia pertaknurra* Walter de Guhey *et al.* (2011), formados em ambientes submaré, em lâmina d'água intermediária à funda e com predomínio no Neoproterozoico (Guhey *et al.* 2011).

Os **estromatólitos cônicos** são associados a ambientes calmos, submaré à intermaré (Bosak *et al.* 2013b). Espécimes semelhantes às descritas na Formação Capiu são observadas por Sallun Filho e Fairchild (2011) no Grupo Itaiacoca, definidos como *Conophyton cf. C. garganicum*. Esse morfotipo é encontrado principalmente em registros do Mesoproterozoico ao início do Neoproterozoico, com ocorrências raras de estromatólitos cônicos mais novos que 0,7 Ga (Preiss 1972, Bosak *et al.* 2013b). Segundo Semikhatov *et al.* (1979) as fácies **colunares club-shaped** são associadas a ambientes intermaré a submaré rasos. Deste modo, a variação de morfotipos *club-shaped* e *conophyton* na Formação Capiu pode estar associada ao perfil de variação da lâmina d'água, em momentos com aumento da lâmina d'água formam os estromatólitos cônicos e os *club-shaped* quando a mesma diminui.

A variação morfológica dos estromatólitos colunares é controlada pela energia das ondas e variação da maré, com os maiores espécimes formados em ambientes com maior energia d'água, ou seja, ambiente submaré raso à intermaré (Jahnert e Collins 2012). Os autores ainda afirmam que a variação na laminação interna dos estromatólitos registra variação do nível d'água, com laminações descontínuas em ambiente de inframaré, contínuas quando intermaré e com terminações planas em supramaré.

Os **estromatólitos pseudocolunares** têm continuidade lateral inversamente proporcional ao fluxo sedimentar, indicando mudanças na hidrodinâmica local, como de um ambiente intermaré para supramaré, ou com áreas com movimentação forte de ondas (Altermann 2008). Ocorrem variações entre estratos com continuidade lateral e estratos remobilizados, indicando momentos de raseamento no sistema e aumento do influxo sedimentar. A ação orgânica na deposição dessa fácies pode ser observada nos níveis com desenvolvimento estromatolítico, com predomínio de espécimes cinza-escuro, pela ocorrência de EPS. Os cristais detríticos de quartzo observados principalmente nas porções claras indicam os momentos de maior energia. Deste modo, as camadas estromatolíticas se formariam em ambientes mais calmos. Com a ocorrência de eventos de maior energia, seriam remobilizados interrompendo a continuidade lateral e gerando os níveis claros mais grossos.

Os **estromatólitos bifurcados** ocorrem quando há variação no nível d'água reconcondicionando a forma de crescimento dos espécimes, geralmente bifurcando-se em ambientes rasos. Quando o topo da coluna é parcialmente recoberto por sedimentos pode ocorrer bifurcação e caso haja aporte sedimentar intenso, pode gerar a interrupção do crescimento (Bosak *et al.* 2013b). A variação morfológica dos estromatólitos bifurcados está associada à lâmina d'água, com estromatólitos divergentes ocorrendo em ambientes mais rasos e os com bifurcação plano-paralela em ambientes mais profundos (Guhey *et al.* 2011, Sallun Filho e Fairchild 2011). A fácies *delicate branching stromatolite* é formada em lagoas de supramaré, ambientes calmos, rasos, com energia muito baixa, geralmente associados a gretas de contração, *flat pebble conglomerates* e evaporitos (James 1981, Alterman 2008).

Segundo Hoffman (1976), as **esteiras microbianas** são formadas em ambientes muito rasos com ação fraca das marés e ondas. Bahniuk (2013) explica a

variação morfológica das **fácies laminado** pela variação da lâmina d'água, com fácies plano-paralelas associadas a maior lâmina d'água, com raseamento marcado por laminações descontínuas e fácies crenuladas associadas a esteiras microbianas formado a ambiente de supramaré, calmo e raso.

A fácies **flat pebble conglomerate** é formada por variações no nível d'água, com exposição do material e retrabalhamento *in situ*, geralmente associado às tempestades, ondas, sismos ou regressões marinhas (Myrrow *et al.* 2004). Esta fácies é interpretada como de águas rasas e/ou momentos de exposição pela associação com as fácies esteira microbiana crenulada e estromatólitos pseudocolunares, ambas características de ambiente de supramaré.

A presença de Na₂O, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, TiO₂ e FeO nas análises em MEV-EDS das fácies esteira microbiana crenulada, estromatólito colunar *club-shaped*, divergente e estromatólito pseudocolunar corroboram a interpretação de lâmina d'água relativamente rasa durante a formação destes microbialitos. Possibilitando processos de evaporação, saturando a água nos sais em solução, precipitando níveis relativamente enriquecidos em sódio, cloro, enxofre fósforo e potássio. Juscharks (2006) em análises petrográficas da fácies laminado crenulado, esteira microbiana, observou cristais de dolomita com alta birrefringência e cristalinidade, os caracterizando como pseudomorfos de minerais evaporíticos.

A **Tabela 5** faz uma síntese das fácies observadas e da lâmina d'água relativa durante sua formação, a partir do discutido a cima, como indicado na **figura 14 e 15**.. As feções recristalizadas, venuladas, brechadas não têm essa definição, devido a transposição das evidências sedimentares necessárias para interpretação paleobatimétrica.

5.5.2 Associação de facies e Ambiente deposicional

Interpretações dos ambientes deposicionais em sistemas carbonáticos podem ser encontradas em uma vasta gama de publicações, a exemplo dos trabalhos de Hoffman (1976), Fairchild (1991), Myrrow *et al.* (2004), Dupraz *et al.* (2009), Guhey *et al.* (2011), Sallun Filho e Fairchild (2011) e Bosak *et al.* (2013b), que descrevem e interpretam as diferentes fácies de microbialitos. Vasconcellos *et al.* (2006) ressalta a importância da compreensão dos ambientes modernos como análogos das condições precambrianas para o desenvolvimento de microbialitos. A proposta do modelo deposicional para sucessão carbonática da Formação Capiu foi baseada nestes trabalhos, buscando reconhecer as diferentes fácies de microbialitos e suas relações com as condições de energia e processos deposicionais. Deste modo as fácies observadas foram agrupadas em quatro associações de fácies distintas, associadas a diferentes ambientes e processos deposicionais: 1) lagoas de supramaré; 2) supramaré; 3) intermaré; 4) inframaré. O contatos entre as associações são predominantemente transicionais. Essa sucessão carbonática sugere ambiente calmo e com lâmina d'água rasa (**Fig. 27**).

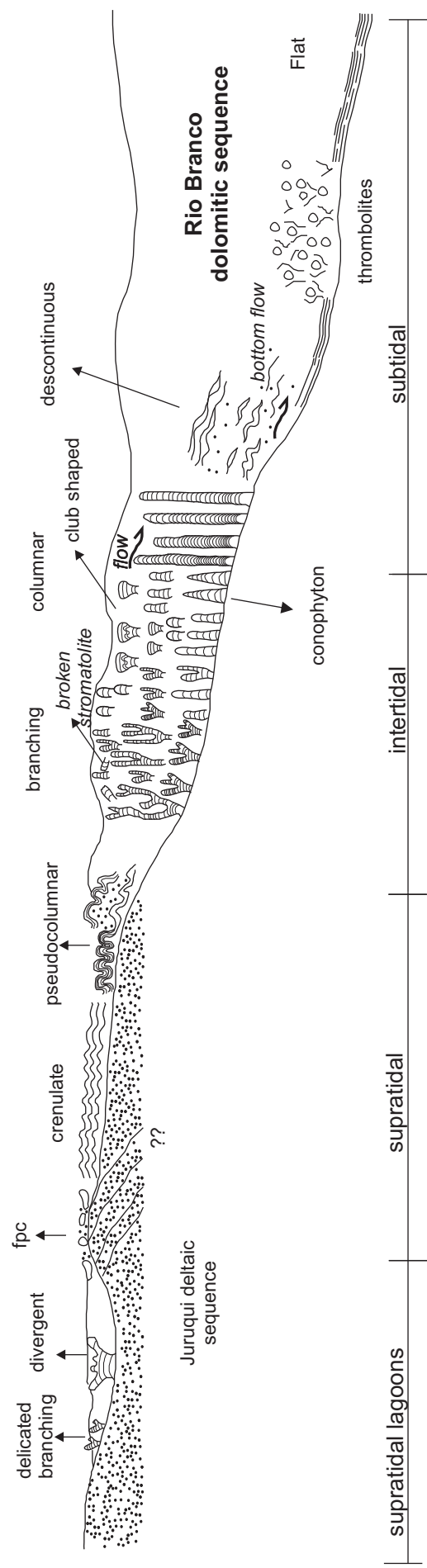


Figura 27 – Ilustração esquemática da distribuição das fácies microbiais e suas morfologias dos metadolomitos da Formação Capiru, depositadas sobre a sequência deltaica do Conjunto Juruqui (Fiori 1990, Lange 2015). O exagero nas declividades tem como objetivo a indicação do possível gradiente no ambiente de deposição, ocorrendo de maneira mais plana na formação das fácies de esteiras microbiais e mais inclinado na formação dos estromatólitos. A ilustração não aborda profundidades absolutas e a extensão lateral.

Associação de fácies de inframaré é caracterizada principalmente pela ocorrência de trombólitos (**Fig. 14**; 30-80 m), que indica lâmina d'água relativamente constante, com aporte sedimentar irregular. Ocorrem associadas aos trombólitos a fácies laminado plano-paralelo e a feição grumosa. Esta feição, que ocorre intercalada aos trombólitos, reflete retrabalhamento *in situ* e/ou eventos catastróficos durante a deposição, como proposto por Kah e Grotzinger (1992). O laminado plano-paralelo, por sua vez, reflete os momentos de calmaria com decantação, precipitação e deposição de material. Ressalta-se que nesta fácies há maior quantidade de ferro do que em fácies mais rasas, desta forma o ferro pode ser utilizado como traçador de ambiente de inframaré, ou mesmo de momentos de lâmina d'água mais espessa.

Associação de fácies intermaré é caracterizada pela ocorrência de morfotipos estromatolíticos, principalmente os bifurcados paralelos e colunares homogêneos. A variação do morfotipo dominante no ambiente de intermaré está condicionada a variação da lâmina d'água (**Fig. 15**; 114-126 m). Quando mais proximal, raso e com possível fluxo de detritos, ocorrem predominantemente estromatólitos bifurcados paralelos e suas variações, como com bifurcação dendriformes (**Fig. 15**; 114-117 m; 121-126 m). Quando em ambiente mais calmo, com lâmina d'água levemente mais espessa, ocorre domínio do morfotipo colunar homogêneo (**Fig. 15**; 114-116 m; 123-126 m). Por fim, o morfotipo estromatolítico que ocorre em lâmina d'água mais espessa é o estromatólito colunar homogêneo de grande porte, com coluna lisa (*Boxonia pertaknurra* Walter, **Fig. 15**; 117-121 m).

Ressalta-se que a variação entre os morfotipos: 1) estromatólitos colunares de pequeno porte; 2) estromatólitos bifurcados paralelos; 3) estromatólitos colunares de grande porte (*Boxonia pertaknurra* Walteyr); como ocorre ao longo da sucessão, indica constantes oscilações no fluxo hidrodinâmico, aporte sedimentar e possíveis tempestades quebrando as colunas. Quando os estromatólitos de grande porte ocorrem com espécimes quebrados, fora da posição original e com bifurcação no topo, indica diminuição da lâmina d'água e/ou tempestades, que pode estar acompanhada da ocorrência da morfologia *club-shaped*. Quando há elevação, os estromatólitos estão inteiros e podem estar associados há espécimes de *conophyton*.

Associação de fácies de supramaré é caracterizada principalmente pelas fácies laminado crenulado, *flat pebble conglomerate* e estromatólitos pseudo-colunares. Podem também ocorrer nesta associação estromatólitos *club-shaped* e estromatólitos colunares de pequeno porte. Esta associação ocorre em estratos de 1 a 4 metros de espessura, próximo ao topo da sucessão (**Fig. 14**; 85-90 m; **Fig. 15**; 98-100 m, 103 m, 106-110 m). A fácies mais abundante desta associação é a dos estromatólitos pseudo-colunares, chegando a estratos de três metros, por vezes associados a níveis com maior granulometria e com remobilização, indicando momentos de maior aporte sedimentar e/ou energia do meio. Os estromatólitos *club-shaped*, quando ocorrem, são sucedidos por: 1) estromatólitos de pequeno porte, por vezes quebrados; 2) *fpc* e/ou esteiras microbianas; indicando a diminuição na lâmina d'água, como caracteriza o próprio morfotipo *club-shaped*.

Pequenos ciclos de variação entre ambientes de inframaré e supramaré, são caracterizados pela gradação entre os laminados paralelo e descontínuo para o crenulado (**Fig. 15**; 98-107 m). Quando há elevação da lâmina d'água, essa variação pode estar acompanhada da ocorrência de estromatólitos *conophyton*. Quando há raseamento do ambiente, por sua vez, pode estar acompanhada dos estromatólitos *club-shaped* e, quando as variações são mais abruptas, de *flat pebble conglomerates*.

Esse estrato de grande variação da lâmina d'água encerra-se com o estrato de três metros de estromatólitos pseudo-colunares (**Fig. 15**; 107-109 m). Após esses pequenos ciclos, a energia hidrodinâmica do sistema diminui, estabilizando em estromatólitos colunares de pequeno porte (**Fig. 15**; 109-114 m), que caracteriza a transição do ambiente predominante de supramaré para o de intermaré.

Associação de fácies de lagoas de supramaré é caracterizada pela ocorrência de estromatólitos *delicate branching* e divergentes. Ocorre apenas em um estrato de 20m de espessura, no topo da coluna (**Fig. 14**; 126-145 m). Ocorre com estratos delgados das fácies *delicate branching stromatolite*, seguido de estratos com estromatólitos divergentes. Essa associação de fácies, característica de lagoas de supramaré, compõem a sucessão que encerra a coluna com registros microbiais, em ambiente muito raso, calmo e sem presença de fluxos hidrodinâmicos.

A transição entre as associações de fácies de intermaré para as lagoas de supramaré ocorre com a diminuição das alturas das espécimes estromatolíticas, com maior abundância de espécimes quebradas na matriz, bem como com o topo interrompido e base de crescimento laminada crenulada bem desenvolvida (**Fig. 15**; 123-126 m). Em seguida, há menor adensamento de espécimes estromatolíticas com alturas centimétricas e presença de níveis com maior quantidade de detritos para, enfim, o desenvolvimento de estromatólitos *delicate branching* e divergentes, caracterizando o ambiente de lagoas de supramaré no topo da sucessão. Ressalta-se que essa transição ocorre associada a um estrato métrico de estromatólitos com coloração clara (**Fig. 15**; 123,5-124 m), não apresentando outras características distintas dos demais estromatólitos, não permitindo interpretações conclusivas do condicionante paleoambiental e/ou físico-químico para a deposição das diferentes cores.

A análise faciológica da área estudada indica, portanto, um ambiente raso para formação dos microbialitos dolomíticos da Formação Capiru, em ambiente de inframaré, seguido de momentos com maior oscilação do nível d'água e energia, com ciclos de inframaré à supramaré, em uma tendência de raseamento. Os ambientes de inter e supramaré podem ser influenciados por ondas e/ou tempestades, quebrando e retrabalhando os depósitos pré-existentes. Após esses ciclos, ocorre uma sucessão predominantemente de intermaré, indicando lâmina d'água relativa mais estável, com poucas oscilações. Os depósitos microbiais se encerram com a ocorrência de fácies de lagoas de supramaré, com baixa energia, associada a ambiente restrito. De modo geral, há uma tendência progradacional durante a deposição dos metadolomitos.

5.6 CONCLUSÕES

A sucessão dolomítica da região de Morro Grande registra paleoambiente de mar raso com intensa atividade e diversidade microbial durante a deposição carbonática da Formação Capiru. As fácies mais espessas registram ambiente de inframaré, porém a maior diversidade morfológica de microbialitos é associada a zonas de intermaré. Apesar do metamorfismo de baixo grau reconhecido em praticamente toda formação, a sessão estudada apresenta características que sugerem a preservação de estruturas e texturas primárias, sendo alvo para estudos de isótopos de Sr, C e O, com grande potencial para o melhor entendimento do ambiente. Vale ressaltar que calcitas da fase secundária, localizadas em zonas de falhas e venulações, são os principais registros dos eventos tectonometamórficos, devendo ser ponderadas em estudos de quantificação do metamorfismo e de paleotemperaturas.

Nota-se concordância com perfis estratigráficos construídos na região de Morro Grande por outros autores, atestando a expressividade da sucessão microbial na Formação Capiu, com geometria e extensão compatíveis. Contudo, é necessário avaliar outras regiões onde afloram metadolomitos com exposições preservadas, que permitam analisar se esta coluna poderia ser a expressão da sucessão microbial completa da formação única, ou se reflete apenas uma porção dos microbialitos da Formação Capiu.

5.7 AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao Laboratório de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná (LAMIR-UFPR), por todas as análises feitas e por disponibilizar seu corpo técnico. À CAPES/CNPq, pelo financiamento tanto da bolsa de estudos para a Lara Lange, como do “Projeto Capiu” (CNPq 481429/2013). Gostaríamos de agradecer aos colegas e amigos Hely Branco, Mateus Lima, Leandro Keiji e Thomas Taranta por todo auxílio nesta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- Aitken J.D. 1967. Classification and environmental significance of cryptalgal limestones and dolomites, with illustrations from the cambrian and ordovician of southwestern alberta. *Journal of sedimentary petrology* 37 (4): 1163-1178.
- Aitken J.D. Narbonne G.M. 1989. Two occurrences of precambrian thrombolites from the Mackenzie Mountains, Northwestern Canada. *Palaos*. 4: 384-388.
- Almeida F.F.M. 1967. Origem e evolução da Plataforma Brasileira. Bol. 241, *Div. Geol. Min.*, DNPM. Rio de Janeiro
- Altermann W. 2008. Accretion, trapping and binding of sediment in archean stromatolites – morphological expression of the antiquity of life. *Space Science Reviews*. 135: 55-
- Awramik S.M., Schopf J.W., Walter M.R. 1983. Filamentous fossil bacteria from the archaean of western Australia. *Precambrian Research* 20 : 357-374.
- Bahniuk A.M. 2007. Controles geológicos da certificação em metadolomitos da Formação Capiu – Neoproterozoico, região metropolitana de Curitiba, Paraná. *Dissertação – Mestrado*. Universidade Federal do Paraná, 138p.
- Bahniuk A. M. B. 2013. Coupling organic and inorganic methods to study growth and diagenesis of modern microbial carbonates, Rio de Janeiro State, Brazil: implications for interpreting ancient microbialite facies development. *Dissertation Doc.* ETH – Zurich.
- Bigarella J.J., Salamuni R. 1956. Estudos preliminares da Série Açungui. V- estruturas organógenas nos dolomitos da Formação Capiu (Estado do Paraná). *Dursenia* VII 7 (6):317-323. Curitiba.
- Bigarella J.J., Salamuni R. 1958. Contribuição a geologia da região sul da Série Açungui (estado do Paraná). *Bol. Paulista de Geografia*, (29):3-19. São Paulo.
- Bigarella J.J., Salamuni R. 1967. Sumário das estruturas sedimentares singenéticas no Grupo Açungui. *Bol. Paranaense de Geociências*, 23/25: 151-155.
- Bosak T., Knoll A.H., Petroff A. 2013b. The meaning of stromatolites. *Annual Review Earth Planet Science*. 41:21-44
- Bosak T., Mariotti G., Macdonald F., Perron J.T., Pruss S.B., 2013a. Microbial sedimentology of stromatolites in neoproterozoic carbonate cap carbonates. In: Bush A.M., Pruss S.B., Payne J.L. (Eds.) *Ecosystem paleobiology and geobiology, the paleontological society short course*. p 1-25.
- Bourne R.V., Moore L.S. 1987. Microbialites: Organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaos* 2:241-254.

- Braga J.C., Martin J.M., Riding R. 1995. Controls on microbial dome fabric development along a carbonate-siliciclastic shelf-basin transect, Miocene, SE Spain. *Palaio* 10 : 347-361.
- Browne K.M. Demicco R.V. 1988. Thrombolites of the lower devonian Manlius Formation of central New York. *Carbonates evaporites* 2:149. doi.org/10.1007/BF03174314
- Dupraz C., Reid P.R., Braissant O., Decho A.W., Norman R.S., Vischer P.T. 2009. Process of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth Science Reviews*. 96: 141-162.
- Dupraz C., Visscher P.T., Baumgartner L.K., Reid R.P. 2004. Microbe-mineral interactions: early carbonate precipitation in hyperaline lake (Eleuthera Island, Bahamas). *Sedimentology*. 51:745-765.
- Fairchild I.J. 1991. Origins of carbonate in Neoproterozoic stromatolites and the identification of modern analogues. *Precambrian Research* 53: 281-299
- Fairchild T.R., Rohn R., Veiga C.S., Silva I.E., Reis Neto J.M. 2015. Microbialitos da Formação Capiu (Grupo Açungui), Neoproterozóico do Estado do Paraná. In: Fairchild T.R., Rohn R., Dias-Breto D. (Eds.) Microbialitos do Brasil do Pré-Cambriano ao Recente. Um Atlas. UNESpetro. p. 153-167
- Fairchild T.R. Sanchez E.A.M. 2015. Microbialitos no Brasil: panorâmica de ocorrências e guia de caracterização morfológica. In: Fairchild T.R., Rohn R., Dias-Breto D. (Eds.) Microbialitos do Brasil do Pré-Cambriano ao Recente. Um Atlas. UNESpetro. p. 23-41.
- Fiori A.P. 1990. Tectônica e estratigrafia do Grupo Açungui a norte de Curitiba. *Tese de Livre Docência*. Univesidade de São Paulo, 261p. São Paulo.
- Fiori A.P. 1991. Tectônica de cavalgamento no Grupo Açungui. *Boletim de Resumos Extendidos*. III Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos, p. 134-135. Rio Claro.
- Fiori A.P. Gaspar L.A. 1993 Considerações sobre a estratigrafia do Grupo Açungui (Proterozóico Superior), Paraná, sul do Brasil. *Boletim IG-USP. Série Científica*, 24:1-19
- Garcia A. 2017. Petrologia dos metapelitos e metapsamitos da Formação Capiu na região de Almirante Tamandaré. *Trabalho de conclusão de curso*. Departamento de geologia, Universidade Federal do Paraná, 64p.
- Guhey R. Sina D., Tewari V.C. 2011. Meso-neoproterozoic stromatolites from the Indravati and Chhattisgarh Basins, Central India. In: Tewari V.C., Seckbach J. (eds.) Stromatolites: Interaction of microbes with sediments. *Springer*. p. 23-42.
- Guimarães S.B., Reis Neto J.M., Siqueira R.B.L. 2002. Caracterização dos estromatólitos da Formação Capiu (Proterozóico) nas regiões de Morro Azul e Morro Grande: Leste do Paraná. *Boletim paranaense de geociências*. 51: 77-88.
- Halverson G.P., Bejjamin P.W., Hurtgen M.T., Barovich K.M. 2010. Neoproterozoic chemostratigraphy. *Precambrian Research*. 182:337-350.
- Hasui Y., Carneiro C.D.R., Coimbra A.M. 1975. The Ribeira Folded Belt. *Revista Brasileira de Geociências*, 5:257-266.
- Heilbron M., Valeriano C.M., Tupinambá M., Siga Jr. O., Trouw R.A.J. 2008. Correlation of neoproterozoic terranes between the Ribeira Belt, SE Brazil and its African counterpart: comparative tectonic evolution and open questions. In: R.J. Pankhurst., R.A.J. Trouw., B.B. Brito Neves., M.J. Wit (Eds.), *West Gondwana: Pre-Cenozoic correlations across the South Atlantic Region*. 294(1):211-237. London Geological Society Special Publications.
- Hoffman P. 1976. Stromatolite morphogenesis in Shark Bay, Western Australia. In : Walter M (ed.) Stromatolites. – Developments in sedimentology. *Elsevier Scientific Company* – Amsterdam. p. 261-271
- Howell G.H. 1995. Principles of terranes analysis: new applications for global tectonics. *Chapman & Hall*, London
- Jahnert R.J. Collins L.B. 2012. Characteristics, distribution and morphogenesis of subtidal microbial system in Shark Bay, Australia. *Marine Geology* (303-306): 115-136.
- James P.N. 1981. Depositional models for carbonate rocks. In: Parker A. Sellwood B.W. (eds.) Sediment Diagenesis. *Springer*. p. 289-349.
- Juscharks L.C.S. 2006. Fácies, estruturas biogênicas e modelos deposicionais dos metadolomitos da Formação Capiu – Grupo Açungui, Neoproterozoico do Paraná. *Dissertação – Mestrado*. Universidade Federal do Paraná.
- Kah L.C. Grotzinger J.P. 1992. Early Proterozoic (1.9 Ga) thrombolites of the Rocknest Formation, Northwest Territories, Canada. *Palaio* 7(3): 305-315.
- Kennard J.M., James N.P. 1986. Thrombolites and stromatolites: two distinct types of microbial structures. *Palaio*

- Lange L.L. 2015. Análise do registro sedimentar e tectônico das unidades siliciclásticas da Formação Capiru, porção central de Almirante Tamandaré – PR. *Trabalho de conclusão de curso*. Universidade Federal do Paraná
- Leandro R. 2016. Caracterização tectonoestratigráfica da sequência terrígena da Formação Capiru na região de Morro Grande, Colombo –PR. *Dissertação – Mestrado*. Universidade Federal do Paraná.
- MINEROPAR. 1985. Mapa geológico e estrutural da região de Rio Branco – Bocaiuva do Sul. SG – 22-X-D. Minerais do Paraná S.A. Curitiba – PR, mapa geológico, escala 1:100.000.
- Myrrow P.M., Tice L.A., Ripperdan R.L. 2004. Flat pebble conglomerate its multiple origins and relationship to metre-scale depositional cycles. *Sedimentology* 51 (5): 973-996
- Preiss W. 1972. Basic field and laboratory methods for the study of stromatolites. In: Walter M. R.(ed.) *Stromatolite.- Developments in sedimentology* 20. El Servier Scientific publishing company – Amsterdam 5-13p.
- Riding R. 1991. Classification of microbial carbonates. In: Riding (ed.) *Calcareous Algae and Stromatolite*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Riding 1999. The term stromatolite: towards an assential definition. *Lethaia* 32: 321-330
- Riding R. 2011. Microbialites, stromatolites and thrombolites. In: Reitner J., Thiel V. (eds) *Encyclopedia of geobiology – Encyclopedia of Earth Science Series*. Springer Heidelberg. P 635-654..
- Sallun Filho W. Fairchild T.R. 2011. Proterozoic stromatolites of the Itaiacoca Group, Southeast Brazil. In: Tewari V.C., Seckbach J. (eds.) *Stromatolites: Interaction of microbes with sediments*. Springer. p. 23-42.
- Santos L.R. 2017. Metamorfismo de baixo grau nos metassedimentos terrígenos da Formação Capiru. – região do Morro Grande, Colombo - PR. *Dissertação – Mestrado*. Universidade Federal do Paraná. p. 81.
- Santos L. R., Leandro R., Bahniuk A., Cury L.F., 2018. Low-temperature metamorphism in the Capiru Formation, Morro Grande Synform, Southern Ribeira Belt. *Brazilian Journal of Geology*. 48(1):95-113
- Semikhatov M.A., Gebelein C.D., Cloud P., Awramik S.M., Benmore W.C. 1979. Stromatolite morphogenesis - progress and problems. *Canadian Journal of Earth Science* 16: 992 - 1015.
- Sial A.N., Gaucher C., Misi A., Boggiani P.C., Alvarenga C.J.S., Ferreira V.P., Pimentel M.M, Pedreira J.A., Warren L.V., Ramírez R.F., Geraldés M., Pereira N.S., Chiglio L., Cezario W.S. 2016. Correlations os some Neoproterozoic carbonate-dominated successions in South America based on high-resolution chemostratigraphy. *Brazilian Journal of Geology* 46(3): 439-488.
- Siga Jr. O. 1995. Domínios tectônicos do sudeste do Paraná e nordeste de Santa Catarina: geocronologia e evolução crustal. *Tese (Doutorado)*. São Paulo: Instituto de Geociências – USP. p. 212.
- Silva I.E. 2010. Estromatólitos neoproterozoicos registrados no conjunto litológico Rio Branco (Formação Capiru, Grupo Açungui). *Dissertação – Mestrado*. Universidade Federal do Paraná
- Silva L.H.S. Iespa A.A.C. Iespa C.M.D. 2008. Composição dos estromatólitos estratiforma da Lagoa Salgada Rio de Janeiro, Brasil. *Anuário do Instiuto de Geociências – UFRJ*. 32(2): 42-49.
- Terra J.S.G. Spadini A.R. França A.B. Sombra C.L. Zambonato E.E. Juscharks L.C.S. Arienti L.M. Erthal M.M. Blauth M. Franco M.P. Matsuda N.S. Camarral da Silva N.G. Moretti P.A. Davilla R.S.F. Schiffer R. Tonietto S. Anjos S.M.C. Campinho V. Winter W.R. 2010. Classificação de rochas carbonáticas aplicável às bacias sedimentates brasileiras. *Boletim de Geociencias da Petrobrás*. 18: 9.29.
- Tucker M. Wright V.P. 1990 Carbonate Sedimentology. *Blackwell Scientific publications*. Oxford, 479p.
- Vasconcelos C., Warthmann R., McKenzie J.A.M Visscher P.T., Bittermann A.G., Lith Y.V. 2006. Lithifyin microbial mats in Lagoa Vermelha, Brazil: Modern Precambrian relics?. *Sedimentary Geology* 185: 175-183.
- Wei S., Cui H. Jiang Z., Liu H., He h., Fang N. 2015. Biomineralization processo f calcite induced by bactéria isolated form marine sediments. *Brazilian Journal of Microbiology*. 46(2): <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-838246220140533>

6 ARTIGO: “Chemostratigraphy of microbialites and Clumped Isotopes thermometry of Capiru Formation, Southern Ribeira Belt - Brazil”

ABSTRACT

The Capiru Formation is a metasedimentary sequence composed of carbonates and siliciclastic rocks, inserted in the supracrustal record of Curitiba Terrain, in the context of with neoproterozoic collisions of the Southern Ribeira Belt – South Brazil. Metamorphic and deformation records are imprinted by zones with incomplete paragenesis of greenschist facies, chlorite zone, tectonically interbedded with strata with preserved primary structures, indicative of shallow marine environment deposition. In the zones with sedimentary structures preserved were observed a varied stromatolites morphological features, such columnar, club shaped, conophyton, pseudodolomitic, parallel-branching, divergent-branching and delicate-branching, also laminar and thrombolitic morphologies, with the environment of deposition associated with a shallow sea in a regressive trend. Deformation zones are characterized by massive, venular or brecciated features. Single-isotope data define patterns for different microbial facies, with a more specific trend in stromatolite (-1.57 to -0.40‰ $\delta^{13}\text{C}$ and -8.21 to -3.94‰ $\delta^{18}\text{O}$) and lamina facies (-1.89 to 1.29‰ $\delta^{13}\text{C}$ and -7.32 to -3.55‰ $\delta^{18}\text{O}$). The isotopic signature of recrystallized tectonic facies is different from microbial facies, with the most depleted values observed (-2.16‰ $\delta^{13}\text{C}$ and -14.02‰ $\delta^{18}\text{O}$). Chemostratigraphic profiles of stable isotopes are separated into two major intervals. Located at the bottom of the profile, the first interval does not exhibit a specific isotopic trend and subdivides into three smaller units by facies associations. Unit I has a large range for both isotopes (-1.75 to 0.40‰ $\delta^{13}\text{C}$ and -2.34 to -8.16‰ $\delta^{18}\text{O}$), reflecting post deformational signatures associated with venation, which is heterogeneously desolved. Unit II is characterized by thrombolitic signals varying between -6.35 and -4.11‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and -1.43 to 0.40‰ for $\delta^{13}\text{C}$, the last unit is made by a large variation of facies, mainly supratidal facies, and isotope signals display values of -1.89 to 1.29‰ for $\delta^{13}\text{C}$, and -7.32 to -3.31‰ for $\delta^{18}\text{O}$. Upwards in the profile, the second interval is associated exclusively with microbial facies, displaying a more uniform signature with depleted values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ and a slight enrichment marking the change of intratidal to supratidal environments (Unit IV; -1.32 to -0.81‰ $\delta^{13}\text{C}$ and -8.17 to -6.25‰ $\delta^{18}\text{O}$) to supratidal lagoons (Unit V; -1.35 to -0.41‰ $\delta^{13}\text{C}$ and -8.20 to -5.49‰ $\delta^{18}\text{O}$). Clumped isotope thermometry temperatures for microbial facies ranging between 206.07 and 307.58°C , reflecting the low grade regional metamorphism. The recrystallized facies shows a lower formation temperature ($122.29 \pm 7.07^\circ\text{C}$), therefore developed in a late restricted tectono-thermal event.

KEY- WORDS: Metadolomite; Precambrian microbialites; Clumped isotopes;

6.1 INTRODUCTION

Precambrian carbonates, specially neoproterozoic ones, are often studied to understand the paleoenvironment, depositional processes, marine chemistry and climate variations (Hoffman *et al.* 1998, Grotzinger and James 2000, Halverson *et al.* 2010), and usually they are overlying neoproterozoic glacial deposits, called cap carbonates (Hoffman *et al.* 1998, Hoffman and Schrag 2002). Research regarding such lithologies, according to Grotzinger and James (2000), is generally split into two categories: (1) understanding the involving biological, physical and sedimentary processes using ancient sedimentary facies, their constituent grains and the depositional environment; (2) characterization of biochemical cycles, ancient oceans and atmospheres through chemostratigraphic profiles of carbon, oxygen and strontium stable isotopes.

Sedimentary facies of Precambrian carbonates deposits exhibit genesis commonly associated with microorganism activity, such as cell surface characteristics and extracellular polymeric substances (EPS) (Riding 2011), being induced or influenced by biological processes (Dupraz *et al.* 2009) and defined by Bourne and Moure (1987) as microbialites. Bosak *et al.* (2013) indicated that in precambrian deposits the microbialites are very diversified in morphology, size, textures and shapes. Riding (1991) generically classified by their macrofabric as: leiolite (Braga *et al.* 1995), thrombolite (Aitken 1967), stromatolite (Kalkowsky 1908 *apud* Riding 2011, Riding 1999) and dendrolite (Riding 1991).

Chemostratigraphic profiles and secular variation curves of stable isotopes, such as carbon, oxygen and strontium, are the most widely applied tools to investigate the Neoproterozoic carbonate record. These signs are reflections of environmental or tectonics conditions and processes. That could be used to regional or global correlations, especially when the fossil record is scarce or absent (Veizer and Compston 1976, Jacobsen and Kaufman 1999, Myrow and Grotzinger 2000, Melezhik *et al.* 2001, Halverson 2005, Halverson *et al.* 2007, Veizer 2009, Halverson *et al.* 2010). Melezhik *et al.* (2001) points out that post depositional alterations can change the isotopic ratios used in chemostratigraphic correlations, so studies of ancient sedimentary facies and associated process are fundamental for the understanding of the isotopic data, as well as secondary processes associated with tectonic and metamorphism.

Sedimentary structures, textures and compositions are susceptible to alteration due to metamorphism, when in open systems associated with fluids (both of meteoric or metamorphic origin). In environments where fluids are absent, called closed systems, the main processes are rock-buffering and recrystallization thus, making it possible to preserve primary structures (Guo *et al.* 2009, Eiler, 2011). Using isotopic composition to exemplify how the primary record is affected by these systems, two outcomes can emerge: (1) in open systems some processes could alter the bulk and Δ_{47} isotope compositions or, (2) in closed systems, the same processes may alter only the Δ_{47} (Stopler and Eiler 2015). Understanding these processes quantitatively is necessary to reconstitute temperature, pressure, deformation evolution and compositional histories of metamorphic or metasedimentary rocks (Ryb *et al.* 2017). Numerous methods are applicable to investigate these histories, here we integrated petrography, single and clumped isotopic methods to understand how metamorphism affected the metadolomites of Capiru Formation and how this can provide better interpretation for the Neoproterozoic carbonate facies in the South Ribera Belt, Brazil.

6.2 GEOLOGICAL CONTEXT

Inserted in the context of neoproterozoic collisions of the South Ribeira Fold Belt (Almeida 1967, Hasui *et al.* 1975, Heilbron *et al.* 2008), the Capiiru Formation (Bigarella and Salamuni 1956) crops out as an allochthonous supracrustal unit of the Curitiba Terrain (Howell 1995, Siga Jr. 1995). The Capiiru Formation has an elongated shape (NE-SW), bordered on the north by the Lancinha Shear Zone (LSZ) and on the south by the Atuba Complex (Fiori 1990). It is comprised of siliciclastic units and carbonatic units, affected by low grade metamorphism, segmented by thrust faults (Fiori 1990, Santos *et al.* 2018).

Three deformational events are recorded in the Capiiru Formation, the first two related to thrust tectonics, resulting in large folds, thrust zones and a regional phase of metamorphism under greenschist facies (Fiori 1990, 1991). The third event associated with transpressive tectonics, deformed the previous structures, and developed strike-slip faults, such as LSZ, with mylonitic zones (Fiori 1990, 1991, Leandro 2016, Garcia 2017).

The heterogeneity of deformation associated with the metasedimentary rocks of the Capiiru Formation results in stratigraphic successions with preserved sedimentary structures interspersed with intensely deformed facies (Bigarella e Salamuni 1956, Fiori 1990, Fiori e Gaspar 1993, Juscharcks 2006, Bahniuk 2007, Silva 2010, Lange 2015, Leandro 2016, Garcia 2017, Santos *et al.* 2018).

The Capiiru Formation is subdivided into three lithological units delimited by thrust faults: Juruqui, Rio Branco and Morro Grande. Metadolomite rocks compose the Rio Branco unit, the other two are made up by metapsamites and metapelites (Fiori 1991). Fiori and Gaspar (1993), in regional studies, proposed the stratigraphic arrangement of the units and they interpreted the paleoenvironment as a shallow sea basin. Leandro (2016) and Lange (2015) studied in a detailed scale the siliciclastic rocks of Morro Grande and the Juruqui units, respectively, and they interpreted a shallow water paleoenvironment, with Juruqui unit associated with a delta. Maximum depositional age for these rocks is Stenian (1.08 -1.20 Ga), obtained in detrital zircon by U-Pb analysis in SHRIMP (Leandro 2016).

This study is focused on the Rio Branco set, which is the most extensive of the Capiiru Formation, composed by carbonate rocks, such as metadolomites and dolomitic marbles, and also phyllitic and quartzitic lenses (**Fig. 28**). These rocks were deposited above the Juruqui deltaic sequence. In the areas of low deformation Bigarella and Salamuni (1956, 1958, 1967), Fiori and Gaspar (1993) e Guimarães *et al.* (2002) Juscharcks (2006), Bahniuk (2007), Silva (2010), Fairchild *et al.* (2015) and Lange *et al.* (*in prep.*) describe the occurrence of preserved sedimentary structures, such as pisolites, mud cracks, ripples, flat pebble conglomerate, tepees and stromatolites. Juscharcks (2006), Bahniuk (2007), Silva (2010), Fairchild *et al.* (2015) and Lange *et al.* (*in prep.*) describe morphological variations in the stromatolites, such as branching, columnar, club shaped, conophyton, pseudocolumnar, divergent and delicate branching, associating these variations with paleoenvironmental conditions (**Fig. 29**). Lange *et al.* (*in prep.*) interpreted the depositional environment as a shallow basin in a regressive trend, with records of higher energy events (e.g. flat pebble conglomerates, broken stromatolites and remobilized zones) and restrictions moments in a closed supratidal lagoon with minerals with composition compative with evaporitic salts.

Juscharks (2006) and Bahniuk (2007) associated the siliciclastic lenses with tidal variations and influx of detrital sediments.

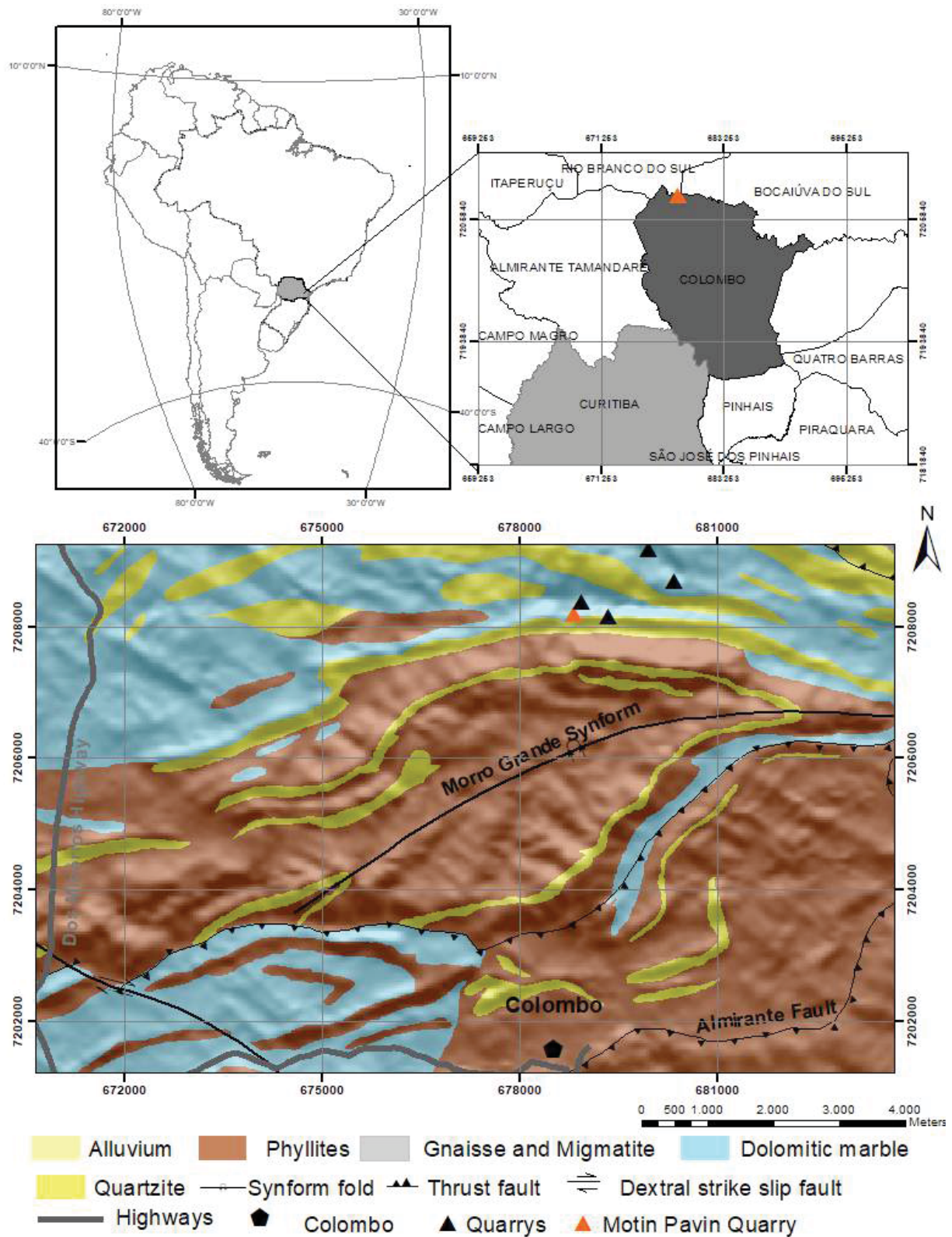


Figure 28 – Map of the study area geological context, with the main highways over an SRTM image (Modify of MINEROPAR 1985).

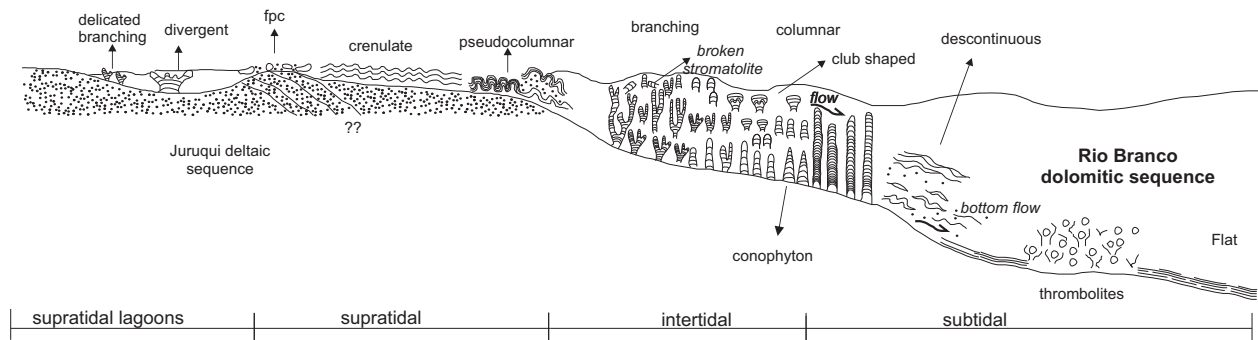


Figure 29 – Schematic image of the distribution of microbial facies and their morphologies in the Capiru Formation metadolomites, deposited over the Juruqui deltaic sequence. The image does not represent absolute depths and lateral extension (Lange *et al. in prep.*).

Microbial influence during precipitation of the Capiru Formation carbonate facies, (e.g. thrombolites, microbial mats, stromatolites), are discussed by Juscharks (2006), Bahniuk (2007) and Fairchild *et al.* (2015). In a SEM analysis Silva (2010) and Lange *et al. (in prep)* observed filamentous and amorphous masses, with morphology and composition consistent with modern extracellular polymeric substances (EPS), associated with these structures carbonate precipitation occurs, attesting for the microbial influence in the formation of these rocks. Jucharks (2006) and Bahniuk (2007) made the first isotopic analyzes in metadolomites of Capiru Formation exhibiting an interval between -6.62 to -2.4‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and -1.26 to -1.41 for $\delta^{13}\text{C}$; they interpreted this data as representative of glacial deposits, with diagenesis associated to meteoric water and/or burial, assigning the metadolomites of the Capiru Formation to Neoproterozoic microbial deposits.

The Illite crystallinity index associated with low maturation of the organic matter and mineral relics indicate very low-grade metamorphism (250-350°C) for the Capiru Formation (Santos *et al.* 2018). In facies with original structures and textures, Lange *et al. (in prep.)* identified clay minerals and preserved EPS, indicating that the metadolomite set could also be affected by very-low grade metamorphism, preserving the original stable isotopic compositions. Calcitic phases are observed filling microporosity or associated with faults and recrystallized rocks, without primary textures and structures, therefore associated to a secondary phase and possibly a secondary metamorphic phase (Lange *et al. in prep.*).

6.2.1 Carbonate Clumped Isotope Thermometry background

The Earth's operating processes and reservoirs are mainly associated with temperature, thus encouraging geoscientists to study past temperatures and reconstruct Earth paleoenvironment. The most common geothermometer is based on oxygen isotope fractionation amongst water and carbonate mineral, called $\delta^{18}\text{O}$ thermometry (Urey 1947, McCrea 1950, Epstein *et al.* 1951). The necessity of knowing at least the oxygen isotopic compositions of the two components (water and carbonate mineral) makes difficult to apply this method in Precambrian records, because direct and independent evidence for the composition of ancient waters is rare (Gosh *et al.* 2006).

In carbonate clumping thermometry, distinct from the remaining techniques, carbonate formation temperature measurements are independent from the isotopic composition of the water. This is possible because carbonates precipitate in homogeneous equilibrium with the system and this is recorded in the crystal lattice. (Eiler 2006, 2011, Henkes *et al.* 2014).

In order to determine the formation temperature, or re-equilibration temperature, it is necessary to quantify within the carbonate mineral the preferential bonding of ^{13}C to ^{18}O in the same carbonate ion group, the molecule $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, being the mass 47 molecule most abundant in nature (Gosh *et al.* 2006). The degree of isotopic ordering is reported in the Δ_{47} notation, which is the difference in per thousand (‰) between the measured mass 47 in a carbonate mineral and the expected one, providing all isotopes were randomly distributed between all isotopologues (Wang *et al.* 2004, Gosh *et al.* 2006). Random distribution, also called stochastic distribution, is favored by increase of temperature (Wang *et al.* 2004, Schauble *et al.* 2006, Eiler 2007). With the Δ_{47} it is possible to calculate the paleotemperature and, subsequently, also calculate oxygen compositions of ancient water, this being a useful tool to determine thermal histories of surface and shallow crustal processes (Eiler 2006, 2011, Henkes *et al.* 2014).

Knowing the exact degree of preservation of isotope clumped composition depends of some factors 1) the carbonate crystal temperature path through time, 2) vital effects and, 3) CO_2 degassing (Affek *et al.* 2008, Daëron *et al.* 2011, Stopler and Eiler 2015). The preferential bond is dependant only on temperature and could undergo reordering after mineral growth. If the mineral is no longer in a clumped isotopic equilibrium it is possible that the exchange of isotopes amongst others carbonate groups in nearby crystal sites occur, changing the Δ_{47} value without change the bulk isotope composition (Passey and Hanks 2012, Stopler and Eiler 2015). The mechanism controlling such mobility is unclear, but involves the breaking of C-O bonds and reordering using ions from neighboring carbonate groups. (Henkes *et al.* 2014).

Heating experiments demonstrated that solid-state isotopic reordering displays an initial intense decrease in Δ_{47} , in direction of the stochastic distribution, with a subsequent slower decline (Passey and Hanks 2012, Henkes *et al.* 2014, Stopler and Eiler 2015). According to Stopler and Eiler (2015) this is caused via a two-step process, beginning with isotopic reordering reactions occur between two neighboring carbonate groups with constant exchange forming and a clumped carbonate species or two single substituted carbonate groups, referred to as pairs. After that, a diffusion occurs inside the mineral lattice, when C and O isotopes move in a relatively short distance.

Using Lloyd *et al.* (2017) example: when a relatively high- Δ_{47} carbonate is heated, a new equilibrium condition is apply and the excess of ^{13}C - ^{18}O bonds start to reorder with neighbors carbonate groups, being divide in two isotopologues with one rare specie each. These adjacent species also exchange with others and maintain a high abundance of clumped species and further, in a slower process, the migration of the rare molecules away from each other, through diffusion in the crystal lattice, will stop the exchange. If temperature is high enough and time is sufficient, the Δ_{47} may fully re-equilibrate to new temperatures, however when the carbonate is gradually cooled from high temperatures, the expected value of Δ_{47} follows a thermodynamic path to equilibrium until the temperature is low enough to allow isotope rearrangement and Δ_{47} stabilization. This temperature is called “apparent equilibrium temperature” and does not refer to any specific process (Stopler and Eiler 2015, Stopler and Eiler 2016, Ryb *et al.* 2017).

In calcites, at temperatures above 100°C for periods of 10⁶-10⁸ years, values of Δ_{47} could start to change in a solid-state reordering and could possibly lead to an overprint of the original temperature, recorded during the mineral precipitation (Passey and Hanks 2012, Stopler and Eiler 2015). Isotopic reordering for dolomites is more refractory to changes than calcites during a slow cooling, that makes the blocking temperature for dolomites to lie around 300°C and 150-200°C for calcites (Ferry *et al.* 2011, Lloyd *et al.* 2017).

6.3 METHODS

The fieldwork analysis was focused on identifying areas of the Capiru Formation in which continuous outcrops of metadolomites where sedimentary structures were preserved, preferably distant areas from deformation and metamorphism. Motin Pavin quarry was chosen for the chemostratigraphic study (**Fig. 28**), because it contains approximately 150 meters of metadolomites continuously exposed in which sedimentary structures are preserved. Lange *et al.* (*in prep.*) constructed two stratigraphic profiles, a general one in the scale 1:500 and a detailed 1:50 profile focussing only on microbialite facies strata. Carbonatic facies nomenclature follows an integrated approach proposed by Lange *et al.* (*in prep.*). (**Fig. 30**).

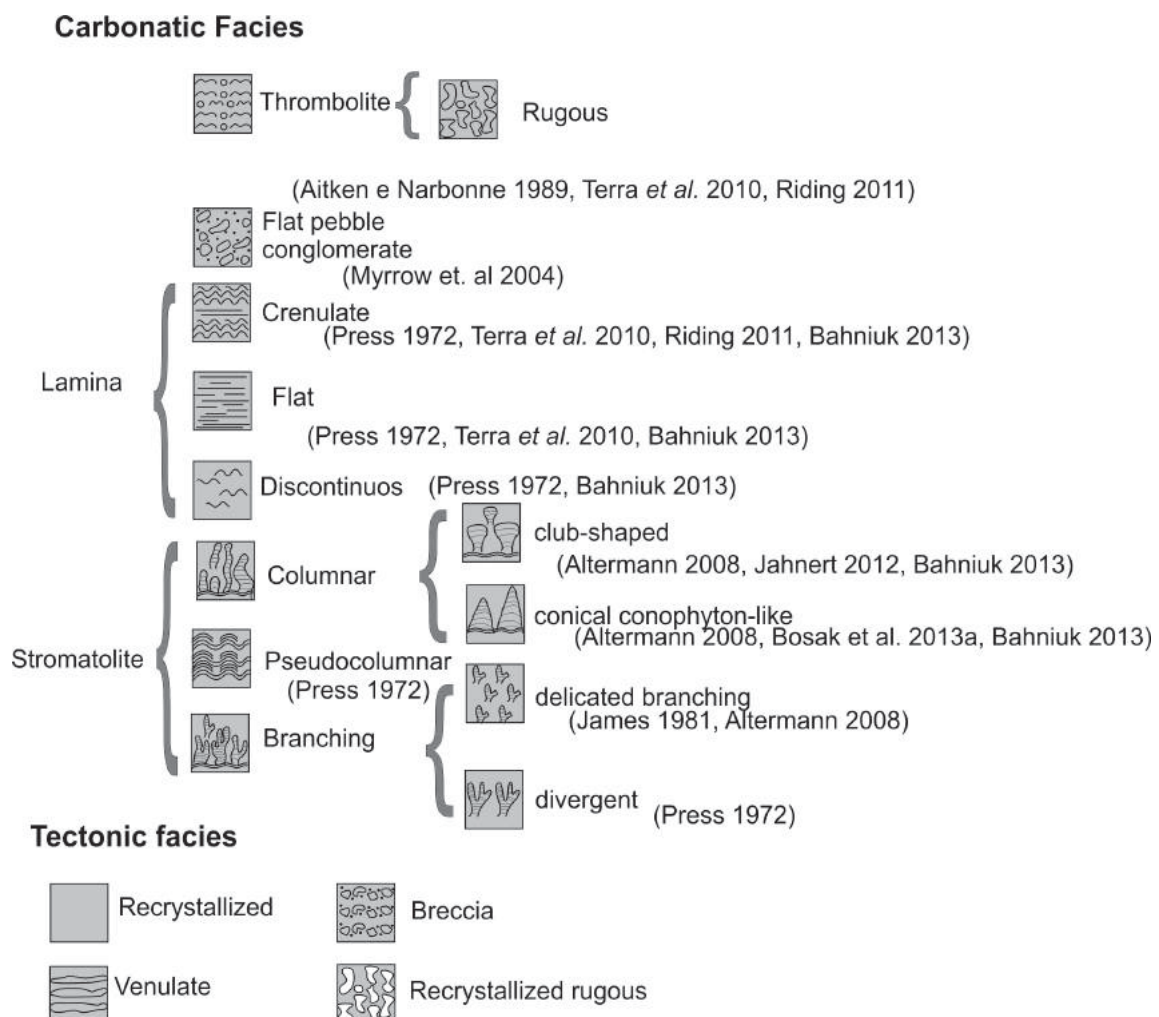


Figure 30 – Classification for the carbonatic facies of the Capiru (Modify from Lange *et al.* *in prep.*).

Ninety samples were collected, based on stratigraphic profile control. The sampling was conducted following the Myrrow and Grotzinger (2000) recommendations: usually every five meters and when in microbialite facies at intervals of one meter. The samples were analyzed on XRF, XRD and conventional isotopic techniques performed at LAMIR - UFPR (Laboratory of Minerals and Rocks - Federal University of Parana); clumped isotopes analyses executed at Caltech (California Institute of Technology).

Petrographic studies consisted on mesoscopic and microscopic descriptions with hand lenses and petrographic microscope (Axio ZeissImager A.2), image captions were acquired by AxioCam MRc coupled camera. The aim of these analyses was to describe rock textures and sedimentary structures. Fabric, mineral composition and microtexture additional information, were retrieved by Scanning Electron Microscopy (JOEL JSM-6010LA) coupled with X ray energy dispersive spectrometer (EX-9441T1 L11). Samples were washed in ultrasound with deionized water, dried in an oven (50°C) and gold coated.

Samples selected for geochemical and mineralogical analyses were pulverized in tungsten-carbide coated pan, and the further analytical procedures were performed at LAMIR: i) glass beads were made by fusing 0.9 g of powdered sample and 9 g of lithium tetraborate and then analyzed by X-ray fluorescence (Panalytical, AXIOS MAX) using a line for carbonate rocks, to quantify major oxides (CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₂, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O SrO, TiO₂ MnO, P₂O₅), Sr (ppm) in addition to loss on ignition (LOI) calculations; ii) mineral phases were determined by using an X-ray diffractometer (Panalytical, Emperean), with Cu anode (K α 1= 1,5406 Å), 40kV, 40mA generator settings and 3.0 – 70° 2 θ range of analysis, X'Pert High Score software for semi quantitative analysis using 2002-PDF2-ICDD data base; iii) bulk isotopic compositions of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ were acquired with Gas Bench II coupled with an isotope ratio mass spectrometer (Thermo Delta V Advantage) in continuous flow. The applied technique follows Spötl and Vennemann (2003) and Paul Skrzypek (2006, 2007) routine, where 400 μg of powdered sample reacted with orthophosphoric acid for 2 h at 70°C, in an inert atmosphere of He. The standardization was made by intercalated measurements of samples and international standards (NBS19, CO 1, CO 8 CO 9 and LSVEC), data is reported as parts per thousand (‰) and referenced to V-PDB notation.

In addition to measure whole rock bulk isotope compositions, selected samples were further divided into sub samples isolating grey and white bands, or matrix and clasts. Separation was made with a geological hammer or cut in half, perpendicular to the sedimentary structures and the layered fabrics. When cut in two, half was thin sectioned and the other was individualized lamina by lamina with a micro perforator (Dremmel 3000) coupled with diamond-tipped drills with diameters up to 1/8".

Clumped isotope measurements were made using an automated carbonate device coupled with a Thermo Finnigan MAT 253 gas source IRMS configured to collect the masses 44-49 (Eiler and Schauble 2004, Passey *et al.* 2010). Each analysis consisted of 10mg of powdered sample, loaded in a silver capsule and digested at 90°C, under static vacuum for 20 minutes in a common acid bath (H₃PO₄ -104%). CO₂ extracted of samples and standards passed through an ethanol/dry ice trap and a liquid nitrogen trap, and purified again into a gas chromatograph column. Measurements consisted of eight acquisitions (16V on *m/z* 44) of seven cycles of sample or standard CO₂ versus Oztech working gases. In order to standardize the raw data, normalization was performed using heated and water equilibrated gases along with in-house carbonate standards (TV04 and Carrara), following the procedures described by Wang *et al.* (2004), Gosh *et al.* (2006), Eiler (2006, 2007), Huntington *et al.* (2009) and Bonifacie *et al.* (2017). The results were then corrected using Brand *et al.* (2010)

parameters for mass ^{17}O , calculated into an absolute reference frame using the methods of Dennis *et al.* (2011) and the apparent temperature calculations were based into Bonifacie's *et al.* (2017) Δ_{47} temperature calibration. Original water ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) calculations were achieved applying Rosenbaum and Sheppard (1986) fractionation factors for dolomites and for calcites at 90°C and Horita (2014) fractionation equation between water and dolomite or Friedmann and O'Niel (1977) equation for water and calcite, all values were reported in a VSMOW notation. All samples were measured in duplicate in order to evaluate sample heterogeneity.

6.4 STRUCTURAL CONTEXT

The Capiru Formation, as mentioned before, records a polyphasic history of deformation, expressed as planar and linear structures, allowing the individualization of distinct deformational phases and events (Fiori 1990). In metadolomites the recognition of such tectonic records is not so evident, because platy minerals are scarce or absent and carbonate minerals tend to be recrystallized in a massive fabric, not indicating preferential mineral orientation.

In the study area tectonic features are observed mostly by tilted relict sedimentary structures, such as stromatolite growth lines of N340/39 (Lange *et al. in prep.*), with little stratification disturbance, allowing recognition of sedimentary bedding and associated structures. Sedimentary bedding (S0) is identified by variation of color, texture and sedimentary structures, such as microbialites facies, with crenulated, gradational or abrupt boundary between layers. This sedimentary surface has a mean direction of E-W/62°S with slight variations, and is the most pervasive in the study area (**Fig 31a and b**).

Metamorphic foliation (S1) is (**Fig 31c**) subparallel to S0 (N85W/60SW). This surface is not penetrative, only observed in the base of the stratigraphic succession, northern portion of the study area. It is characterized by compositional banding and parallel venules, in some portions is associated with local breccias (**Fig 31d**). The deformation attributed to this foliation is of essential ductile nature, with brittle components, a product of low angle tectonics, and strong parallelism with the previous surfaces (S0), as proposed by Fiori (1990).

Sampling for isotopic analysis was defined from this structural study, at 5 m intervals from the base of the profile, where metamorphic foliation is observed, and every meter when only sedimentary bedding is observed, which occurs in proximity to the first crenulated lamina facies (97m).

6.5 SINGLE STABLE ISOTOPE

According to Kah (2000) the interaction with light isotopic fluids could deplete the $\delta^{18}\text{O}$ and the Mn concentration in diagenetic processes, and the opposite occurs if the fluid has a heavy composition. $\delta^{18}\text{O}$ values are also susceptible to burial diagenesis, that occurs at high depths and temperatures, since the incorporation of ^{18}O is temperature dependent, carbonates that grow or are altered at higher temperatures may record depleted $\delta^{18}\text{O}$ values (Kim and O'Niel 1997). However, the $\delta^{13}\text{C}$ is not so strongly temperature dependent than $\delta^{18}\text{O}$ and should be buffered against change, this

occurs because carbonate rocks contain a lot more carbon than typical diagenetic fluids (Brenner and Hanson 1990)

Litogeochemistry served as a proxy to evaluate if carbon results represent primary $\delta^{13}\text{C}$ signals, based on elemental ratio parameters of Knoll and Kaufmann (1995), in which carbonates with $\text{Mn}/\text{Sr} < 10$ commonly retain near primary carbon isotope composition, along with Fölling and Frimmel (2002) parameters, who considered the signals to be unaltered when $\text{Fe}/\text{Sr} < 50$ and $\delta^{18}\text{O} < -10\text{‰}$. Concentrations of Mn and/or Sr, in some samples, were below the equipment's detection limit ($< 0.01\%$), so the ratios of these samples weren't used in this analysis.

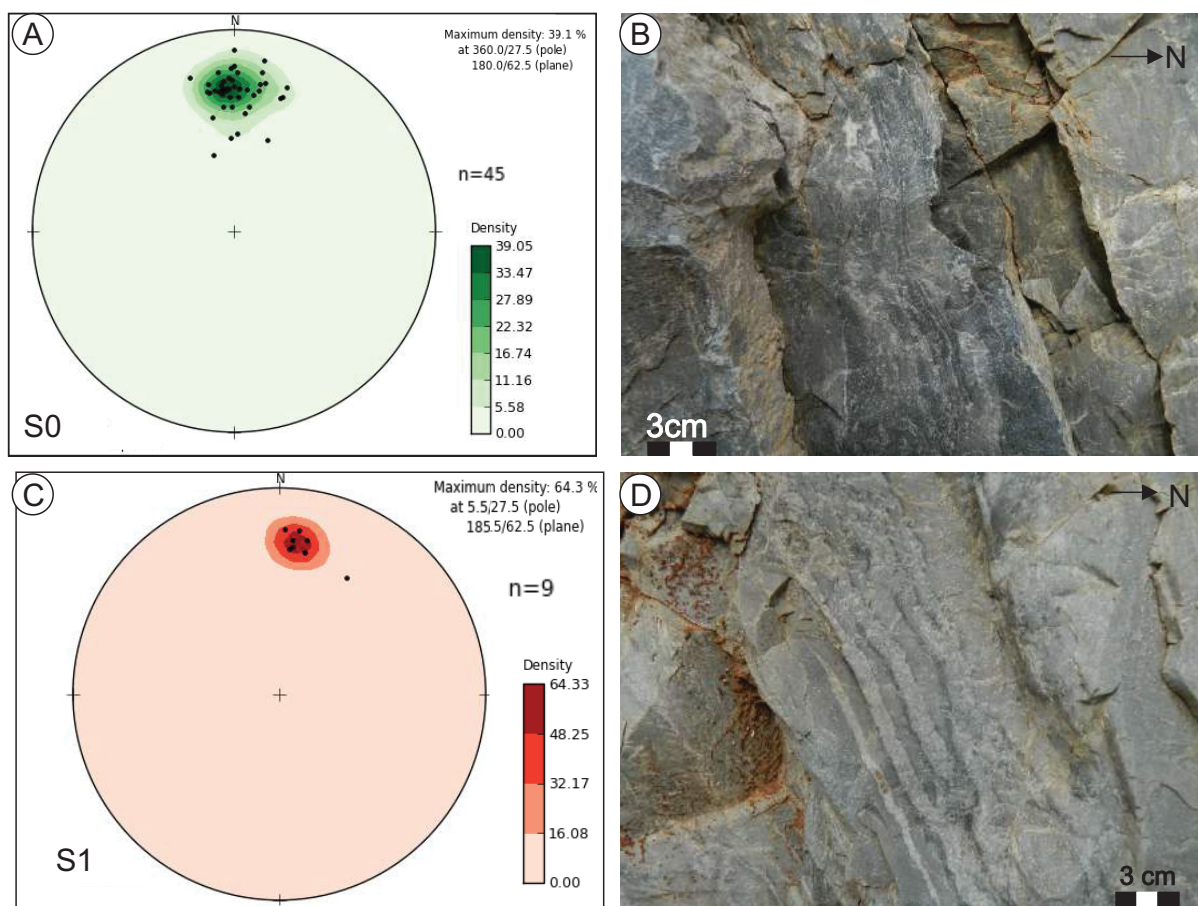


Figure 31 - a) Stereographic projection of the S0 poles (n=45; maximum plane E-W/62S); b) Sedimentary bedding represented by crenulated microbial mats; c) Stereographic projection of the S1 poles (n=9; maximum plane N85W/62S); d) Compositional bands parallel to the venulation represented by venula facies.

Mn/Sr values are within the range accepted by the authors, varying between 1 and 2, indicating that metadolomite of the Capiiru Formation were not altered by non marine diagenetic fluids. Fe/Sr values display a larger range, with values spanning between 2 and 66 with an average of 16.19. Only two samples show ratios near the limit of 50 estipulated by Fölling and Frimmel (2002), one of flat lamina facies (52 m site) has a value of 50 and the other of the isolated venula of the venula facies (17 B1) with ratio of 66. $\delta^{18}\text{O}$ composition is better discussed below, but it is worth mentioning that a single value is more negative than -10‰ and is associated with recrystallized features. The mean values of the compositions for each facies are shown in **Table 6**.

6.5.1 Stable isotope compositions of carbonate facies

A cross-plot of carbon and oxygen single isotope values for all the analyzed samples shows distinct isotopic compositions for the different observed facies, varying between - 2.16 and 1.29‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and for $\delta^{18}\text{O}$ the values are -14.02 to -2.34‰ (**Fig. 32a**). Only one sample has a more depleted value than -1.89‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and -8.21 for $\delta^{18}\text{O}$ (red circle **fig. 32a**). This is the one associated with recrystallized features and the isotopic value below the limit established by Fölling and Frimmel (2002), so this sample was separate for better visualization of the results (**Fig. 32b**). In this cross plotted diagram, without the more depleted value, are observed three major groups, indicated by circles. The green one has values associated with isolated vanulas from the venulate facies, the yellow circle grouped values associated with stromatolite facies and the pink one lamina facies values. Note that in stromatolites the carbon isotopic composition is more constant and the oxygen vary more, and the opposite occurs on the lamina facies.

Table 6 – Synthesis of chemical and isotopic mean results of carbonate facies of the Capiru Formation.

Facies	Mineralogy (%)*	Fe/Sr	Mn/Sr	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) (VPDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) (VPDB)	T°C	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) water (smow)
flat pebble conglomerate	D-100-9; Q-0-8; illite -TR	7	1	-1.19	-4.45	----	----
thrombolite	D-100-66; Q-0-34; Zircon TR	14	1	-0.14	-4.97	----	----
rugous	D-100-92; Q-0-8	25	2	-0.86	-4.98	----	----
Lamina microbial mat							
flat	D-100-99; Q-0-1	28	2	-0.43	-5.00	247.14 ± 16.13	17.17 ± 0.74
discontinuous	D-97-79; Q-3-21; Illite-TR	9	1	-0.58	-4.87	----	----
crenulate	D-98-80; Q-2-2 Illite-TR	17	1	0.27	-3.74	207.34 ± 1.36	15.61 ± 0.07
Stromatolite							
columnar	D-100-92; Q-0-8	14	1	-1.17	-6.80	289.26 ±18.31	16.36 ± 0.70
club shaped	D-100-86; Q-8-14	10	1	-1.27	-7.55	----	----
conophyton	D-98-90; Q-2-10	9	1	-0.94	-5.76	----	----
branching	D-100-98; Q-0-2	14	1	-0.97	-7.64	----	----
divergent	D-100-98; Q-0-2 Grafite TR; Illite TR	12	1	-1.27	-7.46	----	----
delicate branching	D-99-93; Q-1-7 Illite TR	13	1	-0.76	-6.27	253.61	15.29
pseudo-columnar	D-96-85; Q-4-15%	13	1	-1.20	-6.68		
Tectonofacies							
recrystallized	C-100%	----	---	-2.16	-14.02	122.29 ± 7.07	1.42 ± 0.64
breccia	D-100%	17	1	-0.83	-5.25	----	----
venulate	D-100-98%;Q-0-2%	27	1	-0.64	-5.99	----	----

*Mineralogy: semi quantitative estimation of minerals using X-ray diffraction – Q = Quartz; C = Calcite D = Dolomite (Lange *et al. in prep.*)

Tectonofacies

Recrystallized facies (red circle, **Fig 32a**), is the only one composed by calcite and has the more negatives values (-2.16‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and -14.02‰ for $\delta^{18}\text{O}$), with formation associate, by Lange *et al.* (*in prep.*), with post depositional local tectonics events. In thin section images the fabric observed shows triplice junctions, serrate grains boundaries indicative of dynamic process associate with this recrystallization (**Fig 33a**). When in contact with the dolomite matrix of host rock the difference of granulometry is noted, by the micritic dolomite grains in contrast with high crystallinity calcite crystals (**Fig. 33b**). This microtectonics features, can explain this contrasting isotopic signature, enabling to use as a proxy for post-depositional and/or tectonometamorphic processes and also compare to possible preserved data. Is worthy to note that this sample has the $\delta^{18}\text{O}$ value above the limit established by Fölling and Frimmel (2002) for the preserved original sign.

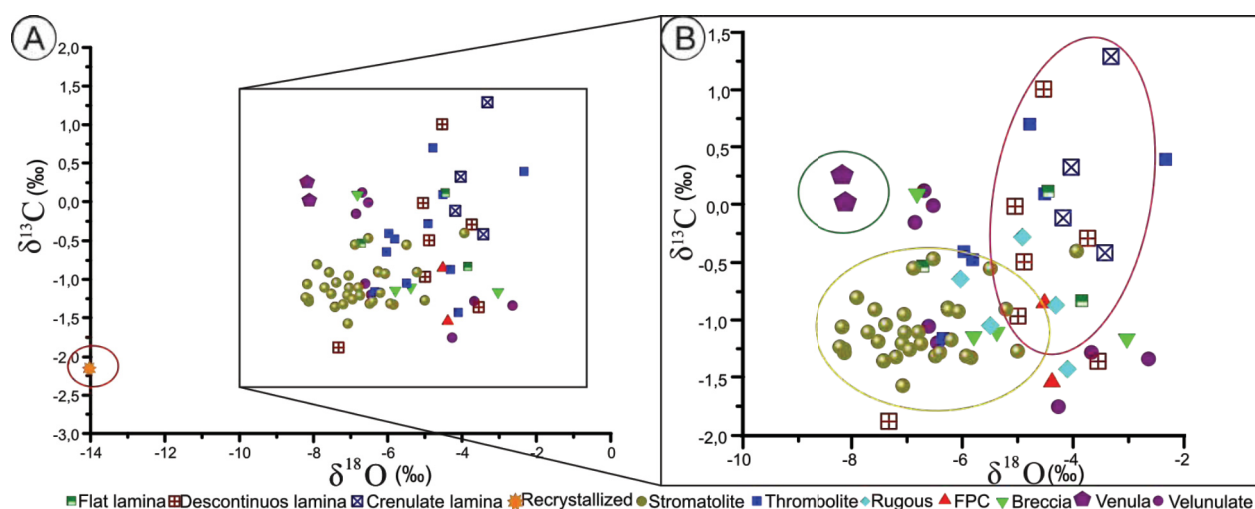


Figure 32 – Cross-plot of carbon and oxygen stable isotope composition for Capiru Formation metadolomites facies **a)** diagram with all facies, note that the recrystallized facies (red circle) have the most depleted values of $\delta^{18}\text{O}_{(\text{pdb})}$ and $\delta^{13}\text{C}_{(\text{pdb})}$; **b)** zoom of the all facies except the recrystallized, three majos groups are individualized in circles i) green circle – venula isolated of the velunate faces ii) yellow circle – the major concentration of stromatolites samples; iii) pink circle – grouping of the lamina facies results. Note that other facies can be associate with one or more groups.

Results grouped in the green circle (**Fig. 32b**), representing isolated venulas, display more depleted values in $\delta^{18}\text{O}$ (-8.09 to -8.16‰) and more positives in $\delta^{13}\text{C}$ (0.01 to 0.25‰), than the values of matrix samples of venulate facies (on the right side of the **Fig. 32b**), who shows values of -1.28‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and -3.67‰ for $\delta^{18}\text{O}$. Others venula facies samples of whole rock compositions, reflect the heterogeneity of the venulation, because some results are closer to the venula composition and others to the matrix composition, ranging between -1.75 and -6.85‰ for carbon isotopes and 0.12 to -2.63‰ for oxygen isotopes. It is worth mentioning, that the Fe/Sr ratio is higher than the limit accepted by Fölling and Frimmel (2002) to preserve the primary signal in one of these isolated venula samples, suggesting post depositional signature for this facies.

Breccia samples were collected in two positions of the stratigraphic profile (14 m and 32 m) and show isotopic patter similar to the venulate facies. Samples of the 14 m site, show depleted values for both $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ compositions (-1.10 to -1.14‰ for carbon and -5.37 to -5.79‰ for oxygen), with a narrow enrichment when the clast is analyzed individually, -1.16‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and -3.03‰ for $\delta^{18}\text{O}$ similar to the value of the matrix of venulate facies. For the site 32 m, one whole rock sample was analyzed with a

$\delta^{13}\text{C}$ value of 0.09‰ and $\delta^{18}\text{O}$ value of -6.81‰, displaying a similar result to isolated venulas samples.

Lange *et al.* (*in prep.*) proposed that venulation process is related to cataclastic tectonics which formed breccia facies, by higher density of venulas near the breccias and the parallelism of venulation with the breccias strata. This genetic association is observed in petrographic and isotopic analyzes. Clasts of breccia facies, have dolomite grains with low granulometry and matrix formed by crystals with higher granulometry and crystallinity (**Fig. 33c**), the opposite occurs in venula facies (**Fig. 33d**). As previously discussed, the isotopic results are similar for the matrix of the breccia and individualized venula, and also for the clast of breccia and matrix of the venulate facies. Suggesting that breccia clasts and venulate facies matrix are formed by the host rock and the similar isotopic composition of the venula and the breccia matrix could be explained by genesis associated with one unique fluid.

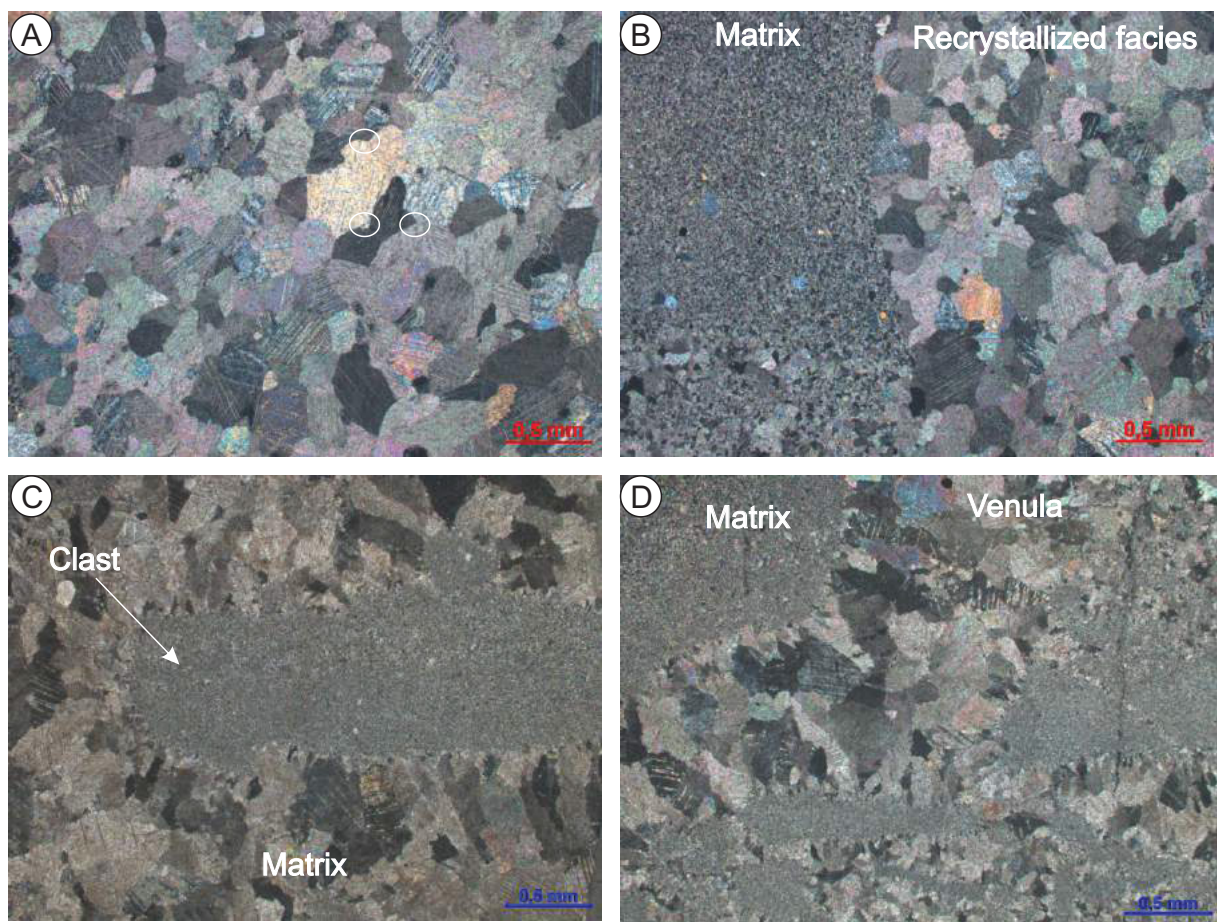


Figure 33 – Thin-section images of recrystallized (59 m), breccia (14m) and venula (12m) facies: **a)** Photomicrography (crossed nicols) of recrystallized facies with white circles showing the serrate and triple junctions grains boundaries; **b)** Photomicrography (crossed nicols) of recrystallized facies with sharp contact between recrystallized facies and the host rock, showing the contrast of the two textures and structures; **c)** Photomicrography (crossed nicols) of breccia facies with clast (host rock) and matrix indicated; **d)** Photomicrography (crossed nicols) of the venula facies with matrix (host rock) and venula indicated.

Carbonatic facies

Single isotopic values for the all lamina facies (pink circle of **Fig. 32b**) display the interval of -1.89 to 1.29 ‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and -7.32 to -3.31‰ for $\delta^{18}\text{O}$. Individualizing the

three types of lamina facies, the isotopic range for each facies is: crenulate -0.42 to 1.29‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and -4.18 to -3.31‰ for $\delta^{18}\text{O}$, discontinuous -1.89 to 1.00‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and -7.32 to -3.55‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and flat -0.84 to 0.11‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and -6.71 to -3.84‰ for $\delta^{18}\text{O}$. Only two values of these facies are more depleted in oxygen composition than -5.05‰, showing a narrow variation for oxygen isotopes, with values more depleted in the discontinuous lamina facies and more enriched in the crenulate lamina facies. Note that the carbon composition is the most scattered of all the facies and crenulate lamina facies has the most positive excursion of all samples analyzed, more discussed further.

Recording the deeper facies of this succession, the flat lamina facies is characterized by strata of dolomite mud. These strata are comprised of very fine grains of dolomite associated with micaceous minerals interspersed with levels composed of dolomite with higher crystallinity and quartz. The contact between these levels is parallel with a smooth crenulation, less frequent and commonly associated with levels with a higher quantity of quartz the contact is interrupted abruptly (**Fig. 34a and 34b**). When not concordant with the bedding the quartz minerals have higher crystallinity and are associated with iron oxides (**Fig. 34b**). This might be related to the Lange *et al.* (*in prep.*) proposition that the iron composition in the Capiiru Formation microbial facies could be controlled by the water level, being enriched in deeper facies, since these oxides aren't observed in thin sections of shallow facies.

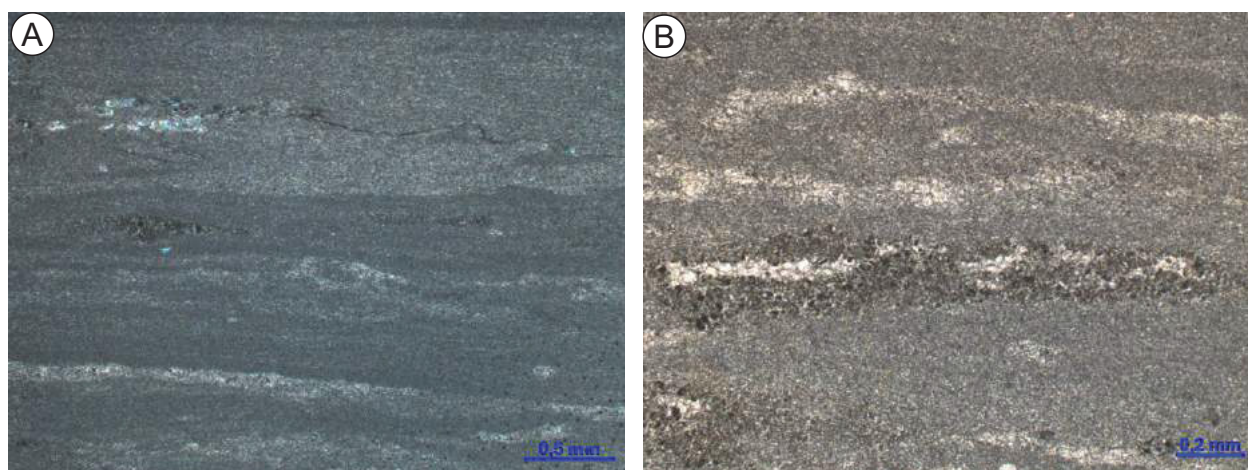


Figure 34 – Thin-section images of flat lamina facies (46 m): **a)** Photomicrography (crossed nicols) of flat intercalation of dolomite mud and levels with more quartz, parallel contact with a smooth crenulation; **b)** Photomicrography (crossed nicols) quartz levels not concordant with the sedimentary bedding associated with iron oxides.

Chemical variation between dark and light grey samples of lamina facies was described by Lange *et al.* (*in prep.*), with a higher Ca/Mg in the dark grey ones. To determine if the isotopic composition follows this chemical variation, punctual isotope analyses of the crenulate lamina were performed. Sampling was done with the intention of selecting well preserved places and representative specimens, so site 97 m were selected, for being the first and most demarcated appearance of crenulate lamina facies with the most positive carbon excursion (**Fig. 32b, Fig. 40**).

The SEM-EDS analyzes the internal lamination of crenulate lamina (97A) which shows a narrow variation in semi-quantitative Ca/Mg ratios, with lower values in the white lamina (1.09 - 1.14) and higher values in the grey bands (1.16 - 1.29), confirming

the variation observed by Lange *et al.* (*in prep.*). In addition, the authors also describe the occurrence of preserved EPS and clay minerals

Crenulate lamina sample is characterized by interbedded dark and white bands with undulous contact (**Fig. 35a**). Dark bands are predominately composed by micritic dolomite and white bands by quartz and dolomite minerals with larger grain size (**Fig 35b1 and 35b2**). This could indicate that the white bands are formed in moments with lower water level with higher detrital contribution, and the dark ones are formed when the water level is higher and the environment has lower energy. Low grade metamorphism is registered in the crenulate lamina facies by a poorly developed orientation of carbonate minerals with formation of mica crystals in the dark band (**Fig. 35b3**), these micaceous minerals could be a metamorphic expression of the clay minerals described by Lange *et al.* (*in prep.*).

Isotopic results from nine sub samples of the 97A sample are demonstrated in **figure 35**, with the numbers indicating the level of the sampling (**Fig. 35a**) and filled dots representing the grey bands, void dots and the white bands (**Fig. 35d**). The results demonstrate an internal isotopic variation, with a $\delta^{13}\text{C}$ between -0.79 and 1.43‰ and -4.43 to -3.07‰ for $\delta^{18}\text{O}$, similar to the range for all crenulate lamina facies.

Associating the results with the color of the lamination was not found a specific pattern. In white laminas the values are ranging from -0.62 to 1.43‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and between -3.29 and -4.43 for $\delta^{18}\text{O}$, and in the grey laminas the results are between -0.79 and 1.29‰ to carbon isotopes and from -3.06 to -4.23‰ to oxygen. However the also signal aren't homogenized and the variation could be a reflection of fractionation differences by the disponibility of carbon and oxygen in both bands.

In the **figure 32a** is also see the isotopic signature of flat pebble conglomerate and thrombolite facies. FPC shows depleted values of both $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$, ranging from -0.85 to -1.54‰ and -4.52 to -4.38‰ respectively. Thrombolytic and rugous facies are genetically associated according to Lange *et al.* (*in prep.*), so the isotopic data were treated together. Oxygen values are characterized by depleted or little positive values with, $\delta^{13}\text{C}$ between -1.43 to 0.40‰ and $\delta^{18}\text{O}$ values vary from -6.35 to -4.11‰, but one sample (33) is more enriched in oxygen with a -2.34‰ value and other (34) in carbon with an excursion of 0.71‰ (**Fig. 32a**).

Stable isotopes results of all the stromatolite facies (yellow circle **Fig 32b**) are cross-plotted individually (**Fig 36**). Stromatolites show a large variation in the morphology and in the isotopic data, that indicates different depositional paleoenvironments. In general, the results of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of stromatolitic facies are more scattered, but always negative, with values ranging from -1.57 to -0.40‰ and -8.21 to -3.94‰ respectively (**Fig. 36**).

Columnar stromatolites facies results, include columnar homogeneous stromatolites, club shaped stromatolites and conophyton stromatolite, and they are grouped for greater representativeness. The majority of the results are between -1.36 to -0.95‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and -8.13 to -6.25‰ for $\delta^{18}\text{O}$. Two samples of conophyton stromatolites of the 104 m strata, present a little distinct composition, both with less negatives values of $\delta^{18}\text{O}$ (-5.00 and -3.94‰), these values are more positive than all other stromatolites. One of these samples has a $\delta^{13}\text{C}$ excursion of -0.402‰ value, also a little less negative than the other columnar stromatolites.

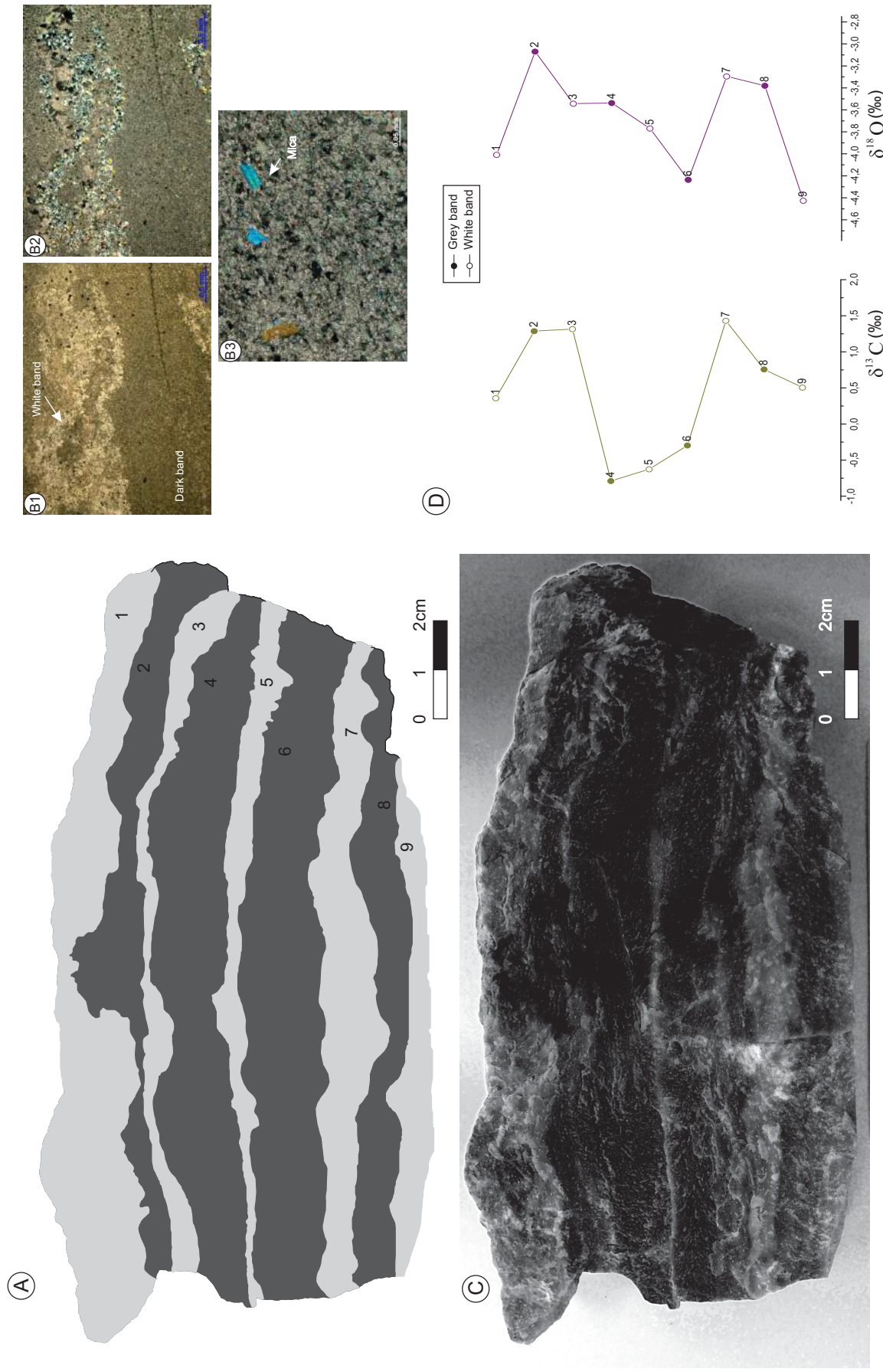


Figure 35 – Single isotopes results of sample 97A representing the crenulate lamina facies **a**) sketch of the sample analyzed the numbers represents the layer from which the sub samples were extracted; **b**) Thin sections images of the 97A sample representing the crenulate lamina facies **b1**) Photomicrography (parallel nicols) of the intercalation of the dark band and white band, with undulating contact evidencing the crenulated feature of this facies; **b2**) Photomicrography (crossed nicols) evidencing levels of quartz associated mostly with the white band, that could be an indicator of the low water level associated with this facies depositional environment; **b3**) Photomicrography (crossed nicols) of the dark band with crystals of mica and carbonatic matrix with poorly developed orientation, which may be associated with the low grade metamorphism. **c**) sample photo; **d**) variation profile of $\delta^{18}\text{O}_{(\text{pdtb})}$ and $\delta^{13}\text{C}_{(\text{pdtb})}$ of the sub samples from grey and white bands

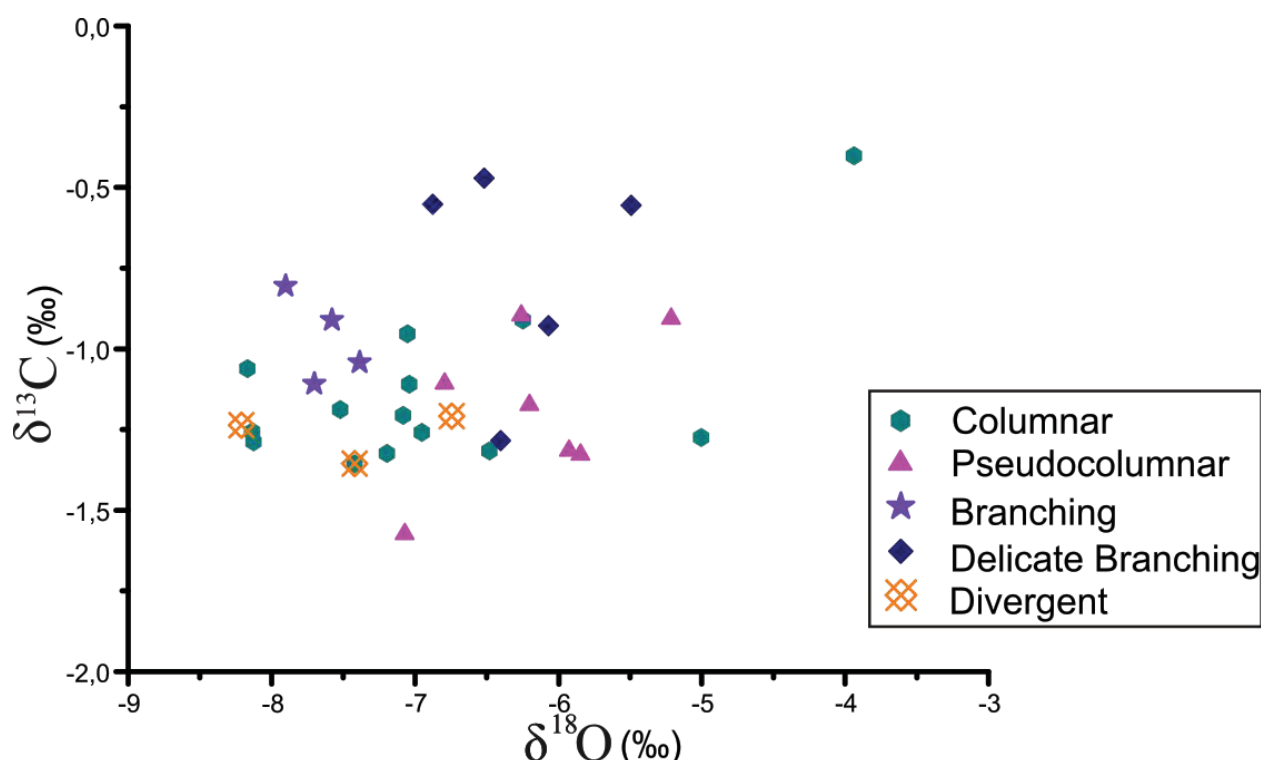


Figure 36 – Cross-plot diagram of carbon and oxygen stable isotope composition for the Capiru Formation stromatolite facies differentiating the stromatolite morphotypes

Thin sections of columnar stromatolites show compositional difference between internal lamination and the stromatolite wall, they are limited from each other by quartz trail (**Fig. 37a**). Stromatolite wall is composed by the micritic dolomite and quartz, the internal lamination shows intercalated laminas of more fine dolomite grains forming a dolomite mud and portions with more quartz (**Fig 37**). Contacts between these laminas are irregular, being truncated in homogeneous columnar stromatolites (**Fig. 37b**), crenulated or abrupt in club shaped stromatolites (**Fig. 37c and 37d**).

This intercalation of white and dark grey dolomite build the internal lamination of stromatolites. According to Juscharks (2006) levels are more abundant in quartz and with dolomite with higher crystallinity are associated with the trapping of detrital sediments and the levels of a dark color dolomite mud with microbial precipitation.

A columnar stromatolite species was selected for punctual analyzes. The site 124 m were selected because it represents a stromatolite with well developed internal lamination and an anomalous height (84 cm). This stromatolite is formed in the deeper water lever of intertidal environment with a stable water level and hydrodynamic activity (Lange *et al. in prep.*).

From the sample of the 124 m site, there were collect 40 sub samples. 35 from the internal lamination of the stromatolite, 4 from the stromatolite “wall” and the last one from nodular features of “interhead” portion (red circle, **Fig. 38a**).

All the isotopic values were plotted in a diagram $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ (**Fig 38b**), showing values of -1.55 to 0.33‰ for carbon isotopes and of -7.66 to -6.32‰ for oxygen. The only positive excursion of carbon isotopes is from the sub sample of the nodular interhead portion (point 40; 0.33‰ $\delta^{13}\text{C}$ and -6.93‰ $\delta^{18}\text{O}$). Sub samples from the stromatolite wall (pentagons 36-39 **Fig. 38b**) have a narrow variation, with values between -0.96 and -0.72‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and -7.10 to -6.53‰ for $\delta^{18}\text{O}$, showing a strong

correlation ($R^2=0.93$). Sub samples from the internal lamination variate between -1.55 and -0.06‰ in $\delta^{13}\text{C}$ and -6.32 and -7.66‰ for $\delta^{18}\text{O}$.

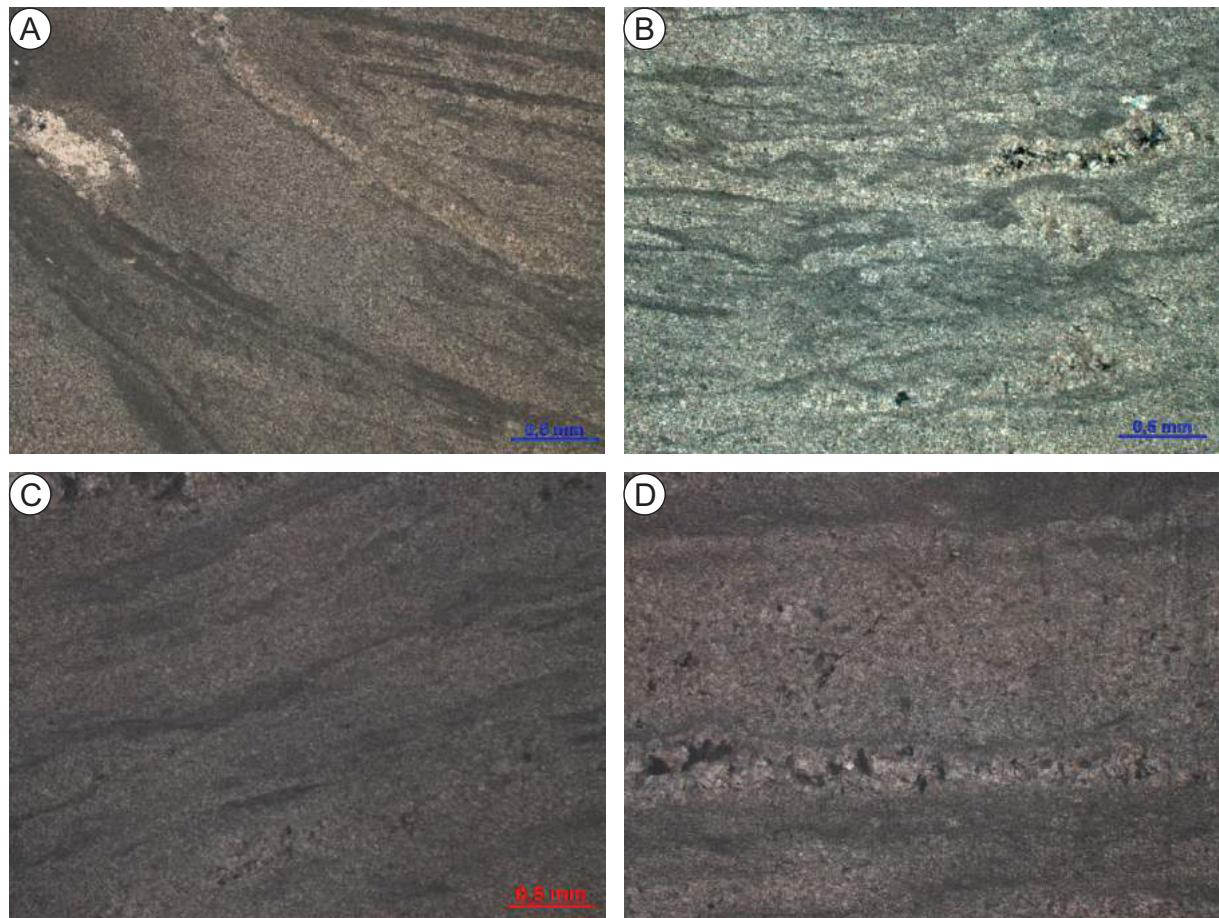


Figure 37 – Thin-section images of columnar stromatolite facies **a)** Photomicrography (parallel nicols) of columnar stromatolite with contact between internal lamination and stromatolite wall demarcated by a quartz trail. Internal lamination formed by intercalation of microcrystalline dolomite and micritic dolomite and quartz. **b)** Photomicrography (crossed nicols) of columnar stromatolite with a truncated internal lamination, levels with more quartz and higher crystallinity dolomite; **c)** Photomicrography (crossed nicols) of club shaped stromatolite with a crenulate internal lamination; **d)** Photomicrography (crossed nicols) of club shaped stromatolite with quartz levels in the internal lamination.

This columnar homogeneous stromatolite is characterized by a well developed convex internal lamination, intercalating white and dark grey laminas. At the base of the stromatolite there's a predominance of white bands characterized by well developed dolomite crystals and thin layers with micritic grains, (**Fig. 38c1**), which represents that the dark lamina is poorly developed. In these dark layers phyllosilicatic minerals were found without preferential orientation and with a heterogeneous extinction between crystals, indicating that these minerals aren't metamorphic and probably are detrital.

In well developed lamination, white bands show an abrupt crenulated contact with the dark band, and are characterized by well formed dolomite crystals and quartz with a sparitic cement, the dark lamina is composed only by micritic dolomite. One of the diagnostic features of microbial activity in the precipitation of stromatolites is the convex internal lamination as seen in **figure 38c2**, through the dolomite granulometric variation and interbedded quartz layers, forming the white and dark bands (**Fig. 38c2 and 38c4**).

“Interheads” portions, the ones between two stromatolites specimens, are mostly formed by very fine grains of dolomite with a dark grey coloration (**Fig 38a**), but occur white nodular features (as seen in the right side of the stromatolite **figure 38a**). These features are filled with well formed dolomite crystals and crystals with a spearhead shaped, characterizing saddle dolomite crystals, with goethite exsolution and quartz cement (**Fig. 38c3**). The filling of these nodular features with fluids enriched in Fe, may have occurred during the intrusion of dykes of the Parana-Etendeka, faultings and either associated with the metamorphism. This post depositional filling could explain the difference of isotopic composition of this features (sub sample 40), reflecting a non primary signature.

Results of XRF and XRD analyzes from different portions of this sample, did not indicate significant compositional and mineralogical variations. Mineral assembly is the same seen in petrography, composed almost only by dolomite minerals (92 - 98%) and quartz (2-8%), the values with more quartz is obtained in the interhead portion. Chemical compositions are in agreement with mineralogy, composed by CaO 30.08 - 31.23%, MgO 21.35 - 21.95%, SiO₂ 1.31 – 2.45% and LOI 44.85 - 45.8%, the other oxides represent less than 1% of total composition. SEM-EDS analyses of semi-quantitative compositions of the internal lamination, did not indicate significant variation with CaO values between 55.18 and 57.87% and MgO amongst 42.13 and 44.82%, the dark bands have the highest values of CaO and the white bands the lowest.

Sub samples of the internal lamination are plotted in chemical profiles of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ (**Fig. 38e**), filled dots represent the grey bands and the void dots the white bands. Generally the grey bands display values ranging from -1.55 to -0.73‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and -7.45 to -6.32‰ for $\delta^{18}\text{O}$, which are more depleted in both isotope compositions than white laminae.

White bands have different compositions at the base and at the top of the profile. At the base, samples 1, 2 and 3, have a distinct pattern with more enriched carbon, more similar to the nodular sample than the samples of the internal lamination, regardless of which color of the lamina is being referred. These three samples show a composition of $\delta^{13}\text{C}$ between -0.41 to -0.06‰ and with $\delta^{18}\text{O}$ ranging from -7.14 to -7.66‰. The other samples of the white lamina display values of -1.22 to -0.41‰ for carbon isotopes and -7.04 to -6.39‰.

Pseudocolumnar stromatolite facies are characterized by the lowest $\delta^{13}\text{C}$ excursion of all stromatolites facies (from -1.57 to -0.89‰) (**Fig. 36**). In general, the $\delta^{13}\text{C}$ results are higher than -1.33‰, only the sample of the site 110 m has a lower value. Oxygen isotope data are ranging from -8.18 to -5.21‰. The most enriched value is associated with a sub sample of the white band from 108 m site (108 A2), with a variance of +0.71‰ from the dark band, the carbon excursion is also different with an enrichment of 0.41‰ in the white band.

The three types of branching stromatolite have distinct isotope compositions, one more scattered, others more similar (**Fig. 36**). The facies with the more grouped results are the branching stromatolite facies, with a $\delta^{13}\text{C}$ composition between -1.11 and -0.81‰ and a $\delta^{18}\text{O}$ amongst -7.90 and -7.38‰.

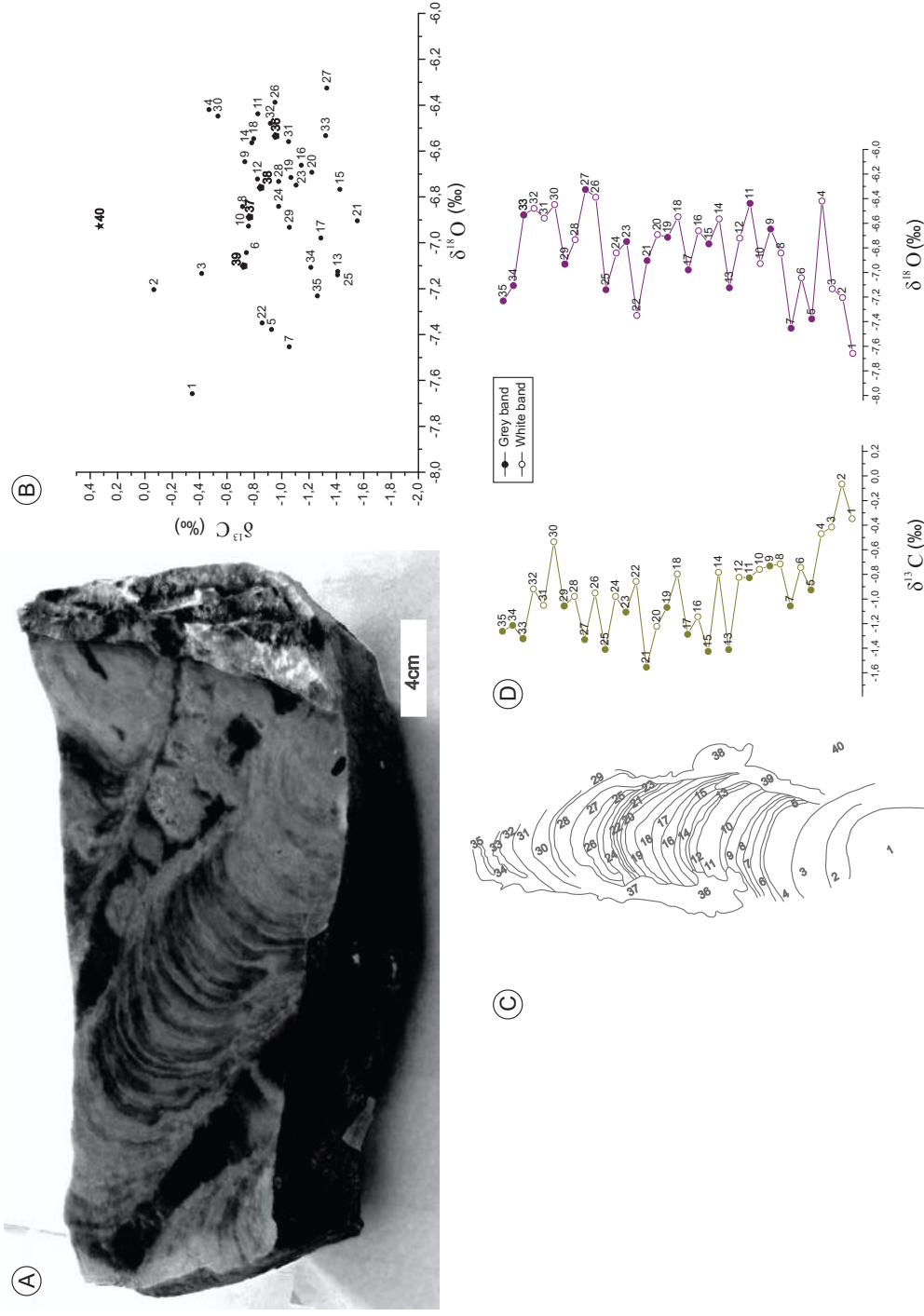


Figure 38 – Single isotopes results of sample 124 representing the columnar stromatolite facies **a**) sample photo. C1, C2 and C3; represent the thin section images position in the sample; **b**) Cross-plot of carbon and oxygen stable isotope composition of the sub samples (star representing the sub sample of interhead portion and pentagons represent lateral subsamples); **c**) Thin sections images of the 124 sample representing the columnar stromatolite facies, **c1**) Photomicrography (crossed nicols) of the first four bands exposing the granulometric variation of white band and dark band, with larger and well formed crystals, with straight boundaries in the white band and very thin crystals in the dark lamina; **c3**) Photomicrography (crossed nicols) of the interbedded laminae of micritic dolomite, dolomites with bigger crystals and of quartz, in a convex geometry, representing the internal lamination characteristic of stromatolites with microbial action in their formation **c4**) detail for the internal lamination, showing layers with quartz and the two types of dolomite; **c3**) Photomicrography (crossed nicols) of the “interheads” portion of the sample, the site where sub sample 40 was drilled, showing a vug filled with possible saddle dolomites, quartz and iron cement; **d**) sketch of the sample analyzed the numbers represents the layer from which the sub samples were extracted; **e**) variation profile of $\delta^{18}O_{(pdtb)}$ and $\delta^{13}C_{(pdtb)}$ of the sub samples from grey and white bands, lateral subsamples aren't plotted here.

Delicate branching stromatolite facies has the most scattered stable isotopic signature of all types of branching stromatolites, ranging from -1.28 to -0.47‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and -6.88 to 5.49‰ for $\delta^{18}\text{O}$. Sub samples from the 127 m, one of the matrix (127-2) and other of the stromatolite (127-1), were analyzed and did not show very different signatures, the matrix result in both isotopic compositions, is slightly more depleted than the stromatolite, with a variation of -0.08‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and -0.35‰ for $\delta^{18}\text{O}$. Divergent stromatolite facies are the last type of stromatolite observed in the Capiru Formation. As well as in branching stromatolite facies the isotope results are grouped, displaying a $\delta^{13}\text{C}$ value between -1.36 and -1.21‰ and $\delta^{18}\text{O}$ value of -8.21 to -6.74‰. These results are similar to the delicate stromatolite facies, especially in the oxygen excursion, and that can be a signature of the paleoenvironment, since the both facies according Lange *et al.* (*in prep.*) are formed in supratidal lagoons.

In thin section analyzes of the matrix of delicated branching where described levels with agglomerated of quartz (**Fig. 39a**), that could be associated with a shallow paleoenvironment during the deposicion of this facies.

The Internal lamination of divergent stromatolite show a gradative granulometric variation (**Fig. 39b**) this could be associated with the macroscopic diffusive internal lamination, which sometimes mixes with the matrix.

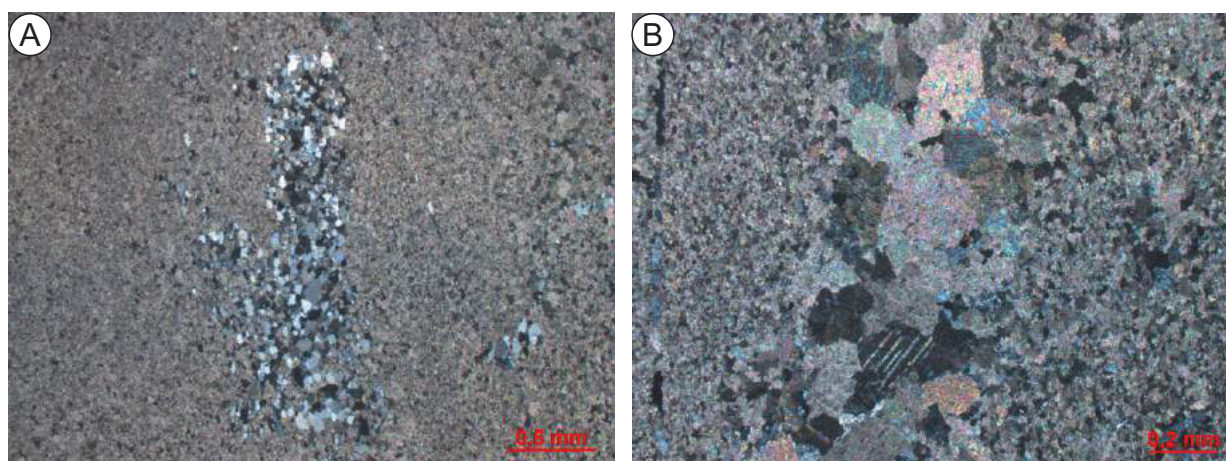


Figure 39 – *Thi-seccion images of a) Photomicrography (crossed nicols) of delicated branching stromatolite with a agglomerate of quartz in matrix; b) Photomicrography (crossed nicols) of divergent stromatolite with a granulometric variation of dolomite crystals.*

6.5.2 Chemostratigraphic profile

Stable isotopic values of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ for all of the analyzed samples, except the recrystallized facies, were plottet in an isotopic profile (**Fig. 40**), showing variations along of the section and divided in two major chemostratigraphic intervals. It is worth mention that these intervals could be associated with the Fe_2O_3 profile of Lange *et al.* (*in prep.*), showing values more enriched and scatter at the base, and more depleted and homogeneous upward in the profile, also the Fe/Sr ratio is more higher at the base, in rugous, flat and venulate facies (**Table 6**).

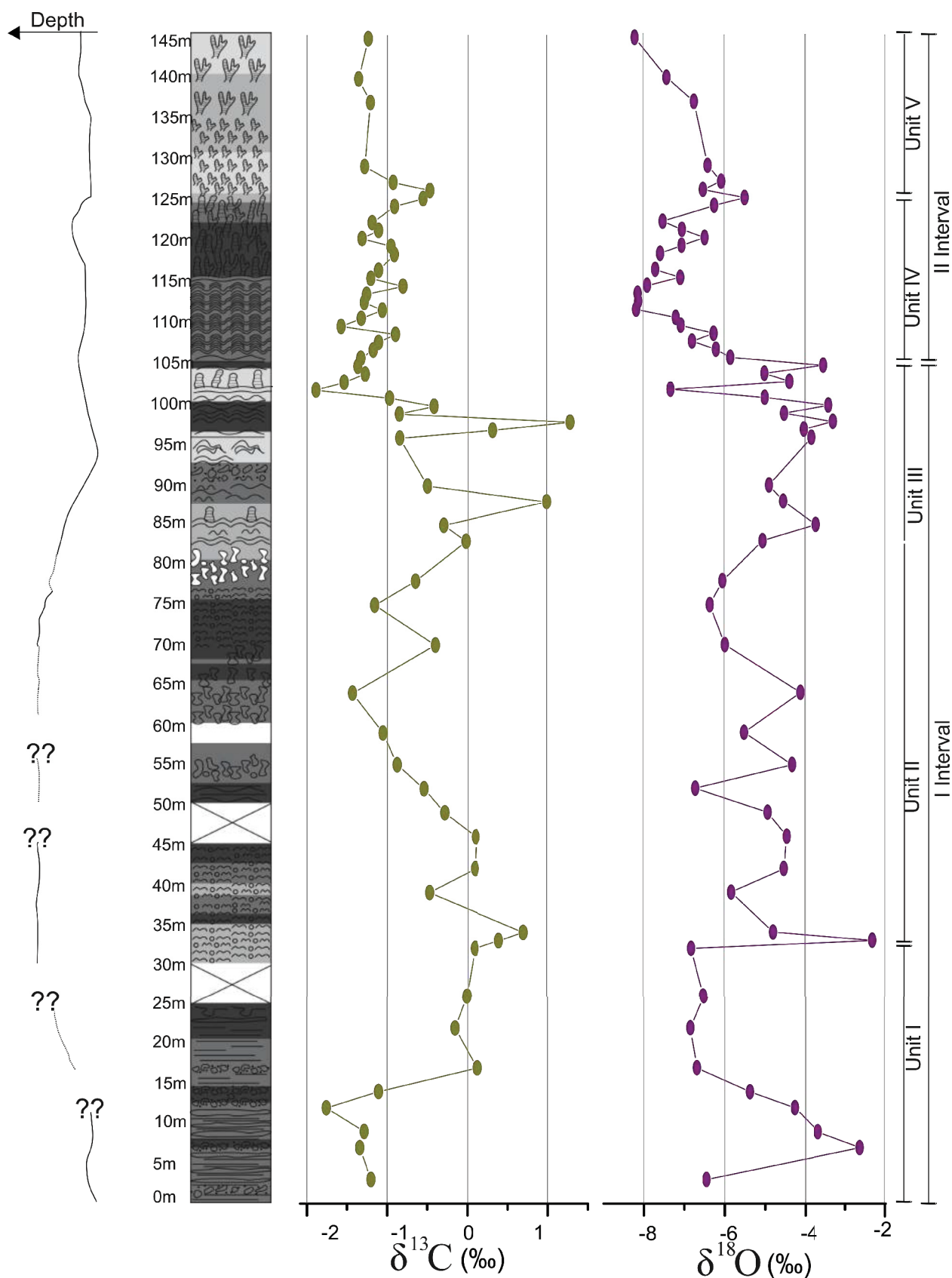


Figure 40 – Stratigraphic profile construct by Lange et al. (in prep.) and chemostratigraphic variation of $\delta^{18}\text{O}_{(\text{pdb})}$ and $\delta^{13}\text{C}_{(\text{pdb})}$. *the recrystallized facies shows more negative excursion of both carbon and oxygen isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ -14.01‰; $\delta^{13}\text{C}$ -2.16‰), but here we chose to demonstrate only the preserved signals.

The first interval displays a more varied isotopic composition not showing a specific trend. At the base (Unit I) occurs venula facies associated with localized

tectonic breccias, and the variation of isotopic profile is associated with samples with more and less secondary venulas. The first samples have a low density venulation resulting in a less negative oxygen excursion and a more negative carbon excursion, the opposite occurs with the samples above, characterizing signatures of the matrix of the venulate facies (host rock) at the base and at the top the signature is the isolate venula. This alternating pattern may indicate that the signature of Unit I (-1.75 to 0.40‰ $\delta^{13}\text{C}$ and -2.34 to -8.16‰ $\delta^{18}\text{O}$), could be masked by later tectonic process.

Unit II is characterized mostly by thrombolites and rugous facies signals, ranging between -6.35 and -4.11‰ for $\delta^{18}\text{O}$ values and between -1.43 to 0.40‰ for $\delta^{13}\text{C}$, with a lesser negative excursion of oxygen when associated with a flat lamina facies (-6.71‰). In Unit II the most positive values are associated with the thrombolites a pattern more enriched than the usual for this facies (samples 33 and 34; **figure 32**).

A large variation of facies and isotope compositions characterize the Unit III, composed by the shallowest facies of this interval, such as crenulate lamina, pseudocolumnar stromatolites and fat pebble conglomerates. But this unit also comprises facies of intermediate depths, as discontinuous lamina facies. The isotopic composition varies between -1.89 to 1.29‰ with average of -0.65‰ for $\delta^{13}\text{C}$, and -7.32 to -3.31‰ with mean value of -4.64‰ for $\delta^{18}\text{O}$. The most positive carbon excursion is associated with the first stratum of the crenulate lamina facies (97m) and the lowest is associated with flat lamina facies (103 m), these are the extremes values of the carbon excursion in the stratigraphic profile. This could indicate that the water level control the isotopic signature, with more positive values in supratidal facies and more negative in subtidal facies.

Conophyton stromatolite samples that differ from the major stromatolite pattern (104A and 104B), were found in this unit and are between discontinuous lamina and flat lamina facies, showing an isotopic composition more similar to these facies than the composition of the stromatolites in general. This more depleted signal is associated with the water column, since the conophyton facies are formed during the rise of the water level in the intertidal environment and the discontinuous facies is the shallowest expression of the subtidal environment. When the two facies are associated the isotopic values of the conophyton stromatolite are similar to the discontinuous lamina than others stromatolites.

The second interval (Interval II) is characterized by a more uniform pattern with depleted values of both carbon and oxygen isotopes, respectively varying amongst -1.35 and -0.47‰ and -8.21 and -5.49‰ , with average values of -1.07 and -7.15‰ . This interval is composed only by stromatolites, but with different morphology associations, .

Columnar and branching stromatolites facies patterns characterized the Unit IV, beginning with columnar specimens of low height, followed by higher specimens and at the top branching and lower stromatolites. Isotopic compositions vary very little in this unit, in which the $\delta^{13}\text{C}$ is between -1.32 and -0.81‰ and the $\delta^{18}\text{O}$ amongst -8.17 and -6.25‰ . This unit represents the intertidal facies association, and even though the variation has a small range, could reflect the water level in the intertidal environment. A little more negative excursion is associated with higher stromatolites, which are formed in an environment with a higher water level and energy, than the other stromatolites species, such as low height columnar and branching stromatolites.

Delicate branching and divergent stromatolites are associated with supratidal lagoons and represent the Unit V, showing a $\delta^{13}\text{C}$ of -1.35 to -0.47‰ and a $\delta^{18}\text{O}$ between -8.20 and -5.49‰ . The general trend is to decrease the isotopic values to the

top of the profile, with more discreet changes when in delicate branching stromatolites and more abrupt changes when divergent facies outcrops. This variation is also associated with the paleoenvironment and water level, since the divergent stromatolites are formed in a little more deeper environment than the delicate branching stromatolite.

6.6 CLUMPING ISOTOPE THERMOMETRY

Clumped isotopic technique was applied to evaluate paleo-temperatures in selected samples, this selection was made to characterize different preserved facies and compare to the recrystallized facies, with analyzes made of whole rock composition. The selected samples represent: i) flat lamina facies, at the base of the profile (46 m site) because it is the most deeper facies of the carbonatic sequence; ii) recrystallized facies (59 m), to compare if the formation temperature is the same for preserved facies and tectonofacies; iii) crenulated lamina facies (97 m), associated with the most positive excursion of $\delta^{13}\text{C}$; iv) columnar stromatolite (124 m) illustrating the microbial facies most representative of the Capiiru Formation; v) delicate branching stromatolite facies, associated with supratidal lagoons and outcrops at the top of the profile with different pattern of isotope composition (Unit V).

Clumped isotopic results for all samples show Δ_{47} values ranging from 0.251 ($\pm 0.018\text{‰}$) to 0.405 ‰ ($\pm 0.015\text{‰}$), corresponding to reconstructed temperatures between 115.22°C to 307.58°C. Individualizing the results by their corresponding facies, differences in the formation temperature are observed in duplicated analyzes, showing results with variation higher than $\pm 0.019\text{‰}$, related to the standards, reflecting an internal Δ_{47} -heterogeneity of the sample (**Fig. 41a**). The calculated mean temperature values for each facies and the error associated to heterogeneity allows to recognize mean values for each face (**Table 6**): i) flat lamina facies – 247.14 \pm 16.13°C; ii) recrystallized facies – 122.29 \pm 7.07°C; iii) crenulate lamina facies – 207.34 \pm 1.36°C iv) columnar stromatolite facies – 289.26 \pm 18.31; v) delicate branching stromatolite facies – 253.61°C. Against the expectations, temperature values of the recrystallized facies were lower than the microbial facies. Temperatures mean values for each microbial facies showed a strong correlation with $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ ($R^2=0.986$, **Fig. 41b**) and $\delta^{13}\text{C}$ ($R^2=0.976$, **Fig. 41c**)

Based on temperature, oxygen isotope compositions were calculated for the formation fluids ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$), which also showed different patterns for microbial facies and the recrystallized facies, with values between 15.29 to 17.91 ‰ and 0.78 to 2.05 ‰ , respectively (**Table 6**). When compared to the isotope bulk composition the correlation is weak, with a $R^2=-0.426$ for $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (**Fig. 41d**) and $R^2=-0.492$ for $\delta^{13}\text{C}$ (**Fig. 41e**), similar correlation is observed in the correlation between the mean values of $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ and temperature ($R^2=-0.444$, **Fig. 41f**).

Came *et al.* (2017) suggests that higher values of oxygen composition of formation water are related to deeper burial settings and higher temperatures. Similarly Benner and Hanson (1990) interpret that modern formation fluids shows an enrichment in $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ during water-rock interaction with the increasement of temperature. However if these samples have been subjected to solid state reordering and the Δ_{47} were re-equilibrated in higher temperature, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ are also altered due the dependence on temperature for calculations.

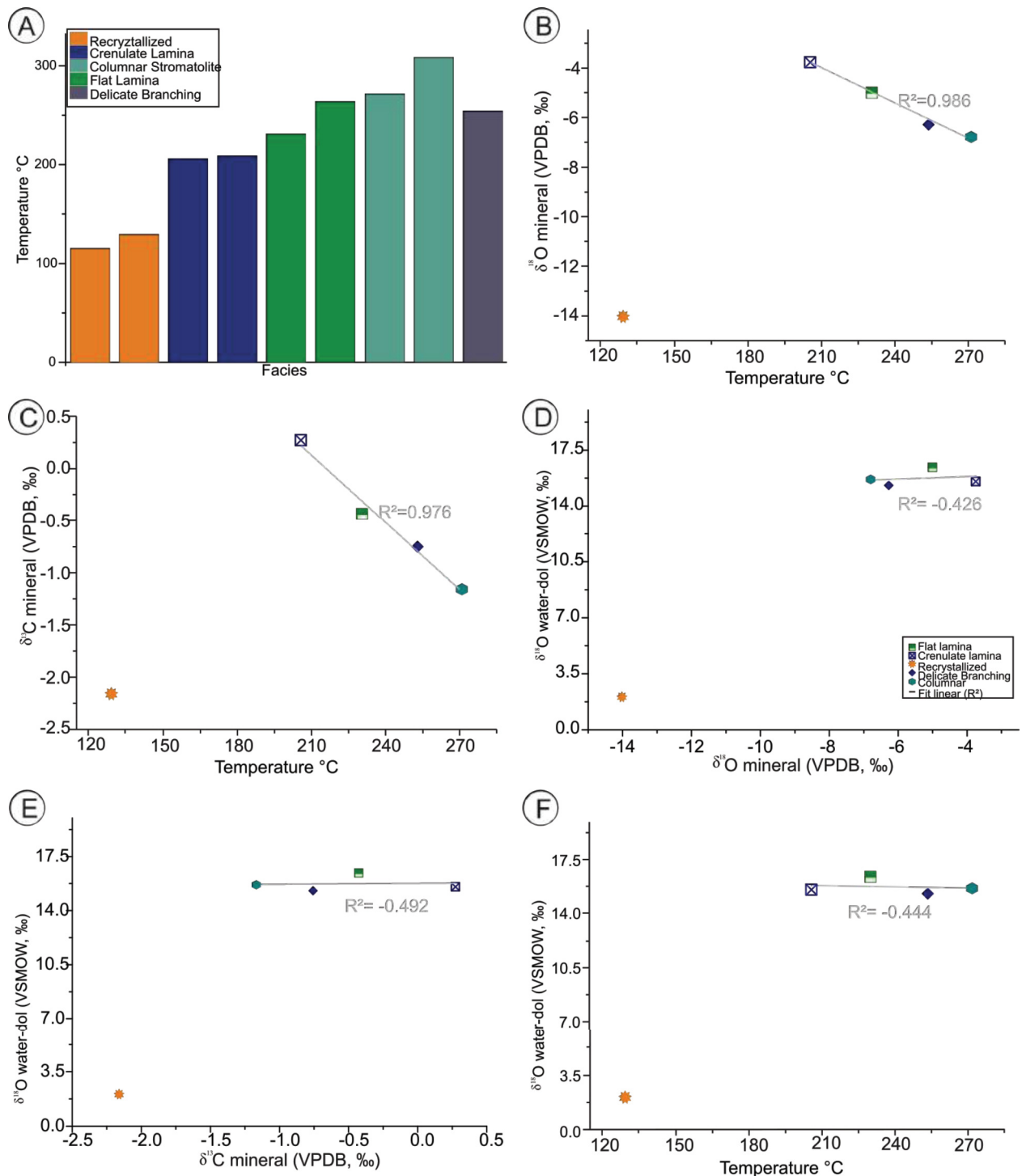


Figure 41 – Diagrams of clumped isotopic data **a)** Clumped isotope paleo-temperatures of Capiru Formation carbonates with distribution amongst the different facies; **b)** Cross plotted diagram of the mean values for the calculated Δ_{47} - temperature of each facies versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$; **c)** Cross plotted diagram of the mean values for the calculated Δ_{47} -temperature of each facies versus $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$; **d)** Cross plotted diagram of the mean values for the calculated paleo-water ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) of each facies versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$; **e)** Cross plotted diagram of the mean values for the calculated paleo-water ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) of each facies versus $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$; **f)** Cross plotted diagram of the mean values of each facies for the calculated Δ_{47} - temperature versus paleo-water ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$).

Lloyd *et al.* (2015) studied neoproterozoic carbonates and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ calculated from the Δ_{47} -temperature show a large range of values, with results also very enriched, up to 18.1‰, overlapping the values observed in modern formation fluids

(Fig. 42). So to test the influence of solid state reorder, they used two parameters: (1) comparison to burial depths, where more influence would be expected with increase of depth/temperature; (2) covariance with other geochemical parameters, where samples with solid state reordering should not reveal covariance, since these geochemical signatures are modify by exchange with fluids and solid state reorder in a dry process. The first parameter is already embargoed according to Passey and Hanks (2012) and Stopler and Eiler (2015), since the reordering does not produced straightforwards trends, being an intrinsic property of the crystal lattice, especially in the rapid reorder phase.

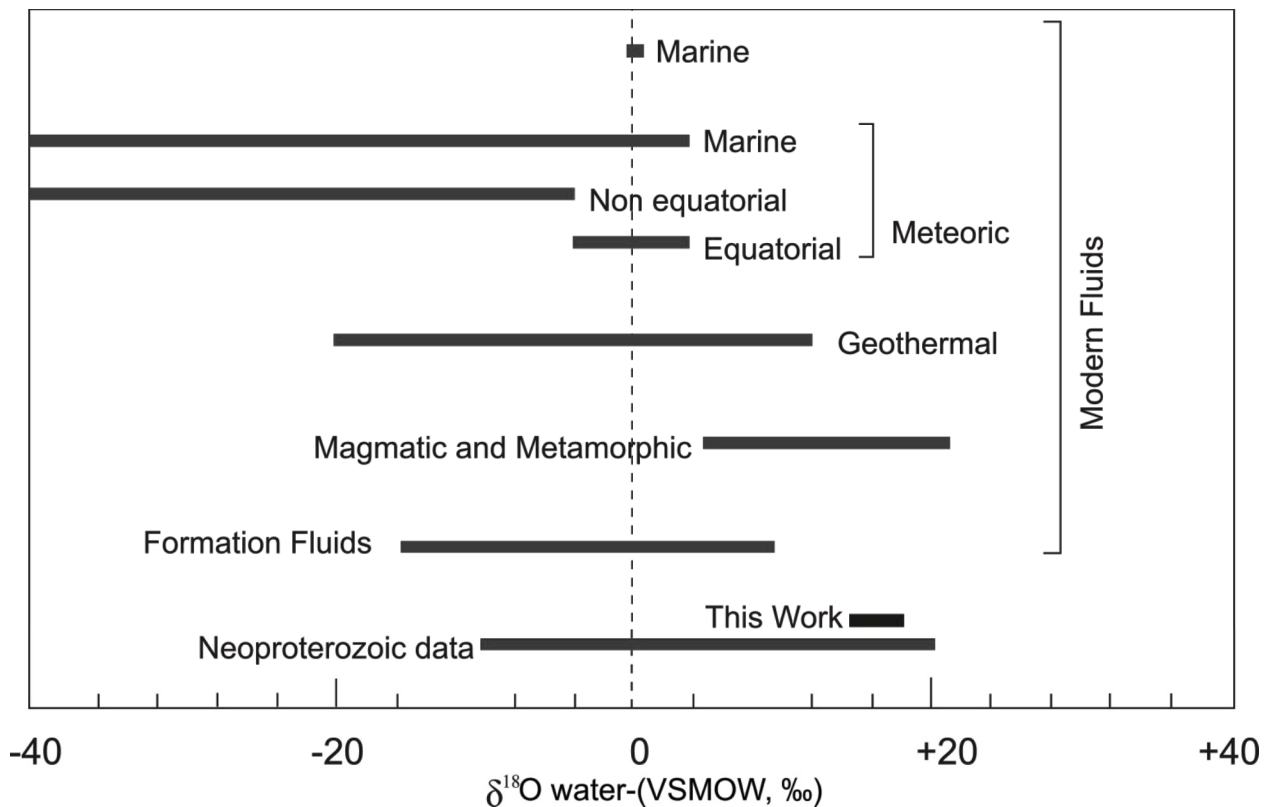


Figure 42 – Oxygen isotope range of modern and reconstruct fluids, the neoproterozoic data (Lloyd et al. 2015) show values higher than modern formation fluids. Note that our data are in the range of neoproterozoic data. (Modify of Lloyd et al. 2015) .

Covariance observed between bulk composition and calculated temperature (**Fig.41b and 41c**) according Lloyd et al. (2015) indicates that the clumped isotope signatures reflect true signals and not an overprinting by solid state reordering, being simply explained by increasingly rock-buffered conditions at elevated temperatures. The authors also associated, the lack of covariante between $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ and $\delta^{13}\text{C}$ with the lost of a stricktly diagenetic signal, being an expression of reequilibration at high temperatures, under a low water rock ratio conditions.

Thin sections images of this analyzed samples (**Fig. 34, 35b, 37, 38c and 39**) granulometric, compositional and textures differences are observed in white and dark bands. Generally, with more quartz, large grains, straight boundaries and some triple junctions in the white bands. In the dark bands carbonate grains show fine granulometry without deformation mechanisms, except the sample of crenulate lamina facies that show mineral orientation and mineral stretching. Is worthy note that the crenulate lamina sample has the lower uncertainty in the calculated temperature.

Ryb *et al.* (2017) observed differences of dozens degrees in temperature from sub samples of white and grey bands of the same samples of marbles from Naxos, Greece. These bands are also distinct in grain size and texture, in their case both bands register deformation, one dynamic and other static. They attributed the difference in temperature with extrinsic effects on isotopic reordering during dynamic recrystallization, that reflect the minimum temperature of deformation, and the preservation of high apparent temperature indicated a rapid cooling after the second heating event. Ryb *et al.* (2017) and Eiler (2011) also describe differences in clumped isotopic composition in phases with secondary venulation, with preservation of the two phases of clumped isotopes and single-isotopes.

Knowing that different phases of metamorphism and/or reology response of strain could lead in differential reordering in the ^{13}C - ^{18}O and in this study we only analyzed whole rock compositions for clumped isotope thermometry, our data could be a mixing value of two phases of temperature. Since petrographic analyzes shows that the white bands were more susceptible to deformation than the grey bands, in clumped isotopic analyzes this could lead a differential reordering in both phases, reflecting in the Δ_{47} values. Also is worth mentioning that Garcia (2017) define two phases of deformation in the Capiiru Formation siliciclastic rock record, one static and other dynamic.

Uncertainties in the Δ_{47} -temperature (**Fig. 41a**) could be associated with the heterogeneity of white and grey bands in the analyzed samples, showing differences in the results when the sample have more of one band than the other, similar to were observed in the bulk compositions of vena facies. Crenulate lamina facies has a lower uncertainty that could be associated a better development of the metamorphism, homogenizing the Δ_{47} in this facies, associated with mineral orientation observed in thin section image of the grey band (**Fig. 35b4**) and in the absence of covariance in the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ (**Fig. 35d**).

Bedding geometry, structure, texture, mineral composition and the lower formation temperature indicate that the recrystallized facies is associated with a second tectono-thermal event being restricted to fault zones, with lower temperature and pressure than the regional metamorphic event, describe by Santos *et al.* (2018) and Faleiros (2017). The venulas observed on studied area suggest a local dynamic metamorphism associated with secondary calcite, recrystallized facies, reached at least $122.29 \pm 7.07^\circ\text{C}$. Ryb *et al.* (2017) suggest that dynamic recrystallization can reset the Δ_{47} values of calcites, because of the excellent mobility of ion-groups along the crystal lattice. Therefore apparent temperatures of dynamic recrystallization fabrics, such as in recrystallized facies, could reflect the minimum temperature of deformation.

6.7 CONCLUSIONS

Thermal history models involves a knowledge about temperature history of the mineral in question, in which the final Δ_{47} of each step of cooling is the initial Δ_{47} for the next one, since the mineral lattice remains intact during heating and cooling event (Shenton *et al.* 2015). To understand this temperature history first we must resolved uncertainties about mixing temperatures and primary or recrystallized isotope signals in metadolomites of Capiiru Formation, that could be done by analyzing sub samples of white and grey bands in different facies, similar to what was done for the single-isotope analyzes here, and what was done in exhumed marbles by Ryb *et al.* (2017),

associated with burial and clumped isotope geospeedometry (Passey and Henkes 2012).

Chemostratigraphy show that Capiiru Formation carbonates has two major intervals, the first one does not exhibit a specific isotopic trend, reflecting post deformational signatures associated with venulation and recrystallization. Upwards in the profile, the second interval is associated exclusively with microbial facies, displaying a more uniform signature with depleted values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ and a slight enrichment marking the change of intertidal to supratidal environments to supratidal lagoons. This variation associated the isotopic signature of samples of internal lamination of stromatolites, suggest that the primary isotopic signal it is not totally overprinted by post depositional events. This not means that all the isotopic signal are preserved, but the relics of the original variation are still register in the metadolomite facies, specially in the microbialites ones.

Capiiru Formation is an alloctonous slice transported by low-angle tectonics events, therefore it is not surprising that carbonates yield high apparent clumped isotopes temperatures, even with texture and bulk composition preserved. However to understand precisely the temperature through time path, more studies involving others techniques and more samples should be done.

6.8 ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Prof. Dr. John Eiler for all the fruitful discussions and for enabling his laboratory for clumped measurements, also Nami Kicthen and Uri Ryb for the help in the clumped analyzes and for all the explanations and discussion. They also wish to thank Hely Branco, Giovana Rebelo, Mateus Lima and Thomas Taranta for all support into fieldwork and laboratory analyzes. We thank LAMIR-UFPR for all the analyzes and all the employees who always were willing to help. We thank Petrobras and CNPq for support, respectively the Microbial Project (PETROBRAS-UFPR-FUNPAR) and “*Projeto Capiiru*” (CNPq 481429/2013). Lara was supported by Capes/CNPq scholarship during this study.

REFERENCES

- Affek H., Bar-Matthews M., Ayalon A., Matthews A., Eiler J., 2008. Glacial/interglacial temperature variations in Soreq cave speleothems as recorded by clumped isotope thermometry. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 72: 5351–5360.
- Aitken J.D. 1967. Classification and environmental significance of cryptalgal limestones and dolomites, with illustrations from the cambrian and ordovician of southwestern alberta. *Journal of sedimentary petrology* 37 (4): 1163-1178.
- Almeida F.F.M. 1967. Origem e evolução da Plataforma Brasileira. Bol. 241, *Div. Geol. Min.*, DNPM. Rio de Janeiro
- Bahniuk A.M. 2007. Controles geológicos da certificação em metadolomitos da Formação Capiiru – Neoproterozoico, região metropolitana de Curitiba, Paraná. *Dissertação – Mestrado*. Universidade Federal do Paraná, 138p.
- Bigarella J.J., Salamuni R. 1956. Estudos preliminares da Série Açungui. V- estruturas organógenas nos dolomitos da Formação Capiiru (Estado do Paraná). *Dursenia* VII 7 (6):317-323. Curitiba.
- Bigarella J.J., Salamuni R. 1958. Contribuição a geologia da região sul da Série Açungui (estado do Paraná). *Bol. Paulista de Geografia*, (29):3-19. São Paulo.

- Bigarella J.J., Salamuni R. 1967. Sumário das estruturas sedimentares singenéticas no Grupo Açungui. *Bol. Paranaense de Geociências*, 23/25: 151-155.
- Bonifacie M., Calmels D., Eier J.M., Horita J., Chacutau C., Vasconcelos C., Agrinier P., Katz A., Passey B.H., Ferry J.M., Bourrand J.J. 2017. Calibration of the dolomite clumped isotope thermometer from 25 to 350°C, and implications for a universal calibration for all (Ca, Mg, Fe)CO₃ carbonates. *Geochimica et cosmochimica acta*. 200:255-279.
- Bosak T., Mariotti G., Macdonald F., Perron J.T., Pruss S.B., 2013. Microbial sedimentology of stromatolites in neoproterozoic cap carbonates. In: Bush A.M., Pruss S.B., Payne J.L. (Eds.) *Ecosystem paleobiology and geobiology, the paleontological society short course*. p 1-25.
- Bourne R.V., Moore L.S. 1987. Microbialites: Organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaaios* 2:241-254.
- Braga J.C., Martin J.M., Riding R. 1995. Controls on microbial dome fabric development along a carbonate-siliciclastic shelf-basin transect, Miocene, SE Spain. *Palaaios* 10 : 347-361.
- Brand W.A., Assnov S.S., Coplen T.B. 2010. Corrections for the ¹⁷O interference in the δ¹³C measurements when analyzing CO₂ with stable isotope mass spectrometry. *Pure and appl. Chemistry*. 82: 1719-1733
- Banner J.L., Hanson G.N. 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 3123-3137.
- Came R.E., Azmy K., Tripathi A., Olanipekun B.J. 2017. Comparison of clumped isotope signatures of dolomite cements to fluid inclusion thermometry in temperature range of 73-176°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 199 :31-47
- Daëron M., Guo W., Eiler J., Genty D., Blamart D., Boch R., Drysdale R., Maire, R., Wainer, K., Zanchetta, G., 2011. ¹³C-¹⁸O clumping in speleothems: observations from natural caves and precipitation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 3303-3317.
- Dennis K.J., Affek H.P., Passey B.H., Schrag D.P., Eiler J.E. 2011. Defining an absolute reference frame for 'clumped' isotope studies of CO₂. *Geochimica et cosmochimica acta*. 75:7117-7131
- Dupraz C., Reid P.R., Braissant O., Decho A.W., Norman R.S., Vischer P.T. 2009. Process of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth Science Reviews*. 96: 141-162.
- Eiler J.M. 2006. A practical guide to clumped isotope geochemistry. *Goldschmidt Conference Abstract*. A157. doi:10.1016/j.gca.2006.06.1380
- Eiler J.M. 2007. "Clumped-isotope" geochemistry – The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters*. 262:309-327. doi:10.1016/epsl.2007.08.020
- Eiler J.M. 2011. Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry. *Quaternary Science Reviews*. 30:3575-3588. doi:10.1016/j.quascurev.2011.09.001
- Eiler J.M., Schauble E., 2004. ¹⁸O¹³C¹⁶O in Earth's atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68: 4767-4777.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H., Urey H. 1951. Carbonate-water paleo- temperature scale. *Bulletin of the Geological Society of America*. 62: 417-425.
- Fairchild T.R., Rohn R., Veiga C.S., Silva I.E., Reis Neto J.M. 2015. Microbialitos da Formação Capiú (Grupo Açungui), Neoproterozóico do Estado do Paraná. In: Fairchild T.R., Rohn R., Dias-Breto D. (Eds.) *Microbialitos do Brasil do Pré-Cambriano ao Recente. Um Atlas*. UNESpetro. p. 153-167
- Faleiros F.M. 2017. Metamorfismo e termobarometria de pelitos da Formação Capiú: Implicações tectônicas para a Faixa Ribeira Meridional. In: X International Symposium on Tectonics, Salvador, *Short Papers*, p. 109-111.
- Ferry J.M., Passey B.H., Vasconcelos C., Eiler J.M., 2011. Formation of dolomite at 40–80°C in the Latemar carbonate buildup, Dolomites, Italy, from clumped isotope thermometry. *Geology*. 39: 571–574.
- Fiori A.P. 1990. Tectônica e estratigrafia do Grupo Açungui a norte de Curitiba. *Tese de Livre Docência*. Universidade de São Paulo, 261p. São Paulo.
- Fiori A.P. 1991. Tectônica de cavalgamento no Grupo Açungui. *Boletim de Resumos Extendidos*. III Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos, p. 134-135. Rio Claro.
- Fiori A.P. Gaspar L.A. 1993 Considerações sobre a estratigrafia do Grupo Açungui (Proterozóico Superior), Paraná, sul do Brasil. *Boletim IG-USP. Série Científica*, 24:1-19

- Fölling P.G., Frimmel H.E. 2002. Chemostratigraphic correlation of carbonate successions in the Gariep and Saldania Belts, Namibia and South Africa. *Basin Research*, 13:1-37.
- Friedman I., O'Neil J.R. 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geological interest. In: Data of Geochemistry, 6th ed. *Geological Survey Professional Paper* 440-KK.
- Garcia A. 2017. Petrologia dos metapelitos e metapsamitos da Formação Capiru na região de Almirante Tamandaré. *Trabalho de conclusão de curso*. Departamento de geologia, Universidade Federal do Paraná, 64p.
- Ghosh P., Adkins J., Affek H., Balta B., Guo W., Schauble E.A., Schrag D., Eiler J. 2006. ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica et cosmochimica Acta* 70: 1439-1456.
- Grotzinger J.P., James N.P. 2000. Precambrian carbonates: evolution of understanding. In: Grotzinger J.P., James N.P. (eds.) Carbonate sedimentation and diageneses in the precambrian world. *SEPM Special Publications* 67: 3-20.
- Guimarães S.B., Reis Neto J.M., Siqueira R.B.L. 2002. Caracterização dos estromatólitos da Formação Capiru (Proterozoico) nas regiões de Morro Azul e Morro Grande: Leste do Paraná. *Boletim paranaense de geociências*. 51: 77-88.
- Guo W.F., Mosenfelder J.L., Goddard W.A., Eiler J.M. 2009. Isotopic fractionations associated with phosphoric acid digestion of carbonate minerals: insights from first-principles theoretical modeling and clumped isotope measurements. *Geochimica et Cosmochimica* 73: 7203-7225.
- Halverson G.H. 2005. Toward a neoproterozoic composite carbon-isotope record. *Geological Society of America Bulletin*. 117(9/10):1181-1207. doi: 10.1130/B25630.1
- Halverson G.P., Bejjamin P.W., Hurtgen M.T., Barovich K.M. 2010. Neoproterozoic chemostratigraphy. *Precambrian Research*. 182:337-350.
- Halverson G.P., Dudás F.Ö., Maloof A.C., Bowring S.A. 2007. Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of neoproterozoic seawater. *Paleogeography, paleoclimatology paleoecology*. 256:103-126.
- Hasui Y., Carneiro C.D.R., Coimbra A.M. 1975. The Ribeira Folded Belt. *Revista Brasileira de Geociências*, 5:257-266.
- Heilbron M., Valeriano C.M., Tupinambá M., Siga Jr. O., Trouw R.A.J. 2008. Correlation of neoproterozoic terranes between the Ribeira Belt, SE Brazil and its African counterpart: comparative tectonic evolution and open questions. In: R.J. Pankhurst., R.A.J. Trouw., B.B. Brito Neves., M.J. Wit (Eds.), *West Gondwana: Pre-Cenozoic correlations across the South Atlantic Region*. 294(1):211-237. London Geological Society Special Publications.
- Henkes G.A., Passey B.H., Grossman E.L., Shenton B.J., Pérez-Huerta A., Yancey T.E. 2014. Temperature limits for preservation of primary calcite clumped isotope temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 139:362-382.
- Hoffman P.F., Kaufman A.J., Halverson G.P., Schrag D.P. 1998. A Neoproterozoic snowball Earth. *Science*. 281:1342-1346.
- Hoffman P.F., Schrag D.P. 2002. The snowball Earth hypothesis: testing the limits of global change. *Terra Nova* 14:129-155
- Horita J. 2014. Oxygen and carbon isotope fractionation in the system dolomite-water-CO₂ to elevated temperatures. *Geochimica et cosmochimica Acta* 129: 111-124.
- Howell G.H. 1995. Principles of terrane analysis: new applications for global tectonics. *Chapman & Hall*, London – Glasgow – Weinheim - New York – Tokyo – Melbourne – Madras. 245p.
- Huntington K.W., Eiler J.M., Affek H.P., Guo W., Bonifacie M., Yeung L.Y., Thiagarajan N., Passey B., Tripathi A., Daëron M., Came R. 2009. Methods and limitations of 'clumped' CO₂ isotope (Δ_{47}) analysis by gas-source isotope ratio mass spectrometry. *Journal of mass spectrometry*. 44:1318-1329.
- Jacobsen S.B., Kaufmann A.J. 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chemical Geology*. 161:37-57
- Juscharks L.C.S. 2006. Fácies, estruturas biogênicas e modelos deposicionais dos metadolomitos da Formação Capiru – Grupo Açungui, Neoproterozoico do Paraná. *Dissertação – Mestrado*. Universidade Federal do Paraná. 100p.
- Kah L.C. 2000. Depositional $\delta^{18}\text{O}$ signatures in Proterozoic dolostones: constraints on seawater chemistry and early diagenesis. In: Grotzinger J.P., James N.P. (eds.) Carbonate sedimentation and diageneses in the precambrian world. *SEPM Special Publications* 67.

- Kaufman A.J., Knoll A.H. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic compositional of seawater: Stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research*, 73:27-49.
- Kim S.T., O'Neil, J.R. 1997. Equilibrium and non-equilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61: 3461–3475.
- Lange L.L. 2015. Análise do registro sedimentar e tectônico das unidades siliciclásticas da Formação Capiiru, porção central de Almirante Tamandaré – PR. *Trabalho de conclusão de curso*. Universidade Federal do Paraná. 84 p.
- Lange L.L., Cury L.F., Bahniuk A.M., Jahnert R., (in prep). Microbialitos da Formação Capiiru, Cinturão Ribeira Sul: fácies carbonáticas e ambiente deposicional.
- Leandro R. 2016. Caracterização tectonoestratigráfica da sequência terrígena da Formação Capiiru na região de Morro Grande, Colombo –PR. *Dissertação – Mestrado*. Universidade Federal do Paraná. 121 p.
- Lloyd S.J., Corsetti F.A., Eagle R.A., Hagadorn J.W., Shen Y., Zhang X., Bonifacie M., Tripathi A.K. 2015. Evolution of Neoproterozoic Wonka-Shuran anomaly-aged carbonates: Evidence from clumped isotope paleothermometry. *Precambrian Research*. 264:179–191
- Lloyd M.K., Eiler J.M., Nabelek P.I. 2017. Clumped isotope thermometry of calcite and dolomite in a contact metamorphic environment. *Geochimica et cosmochimica acta*. 197:323-344.
- McCrea J.M. 1950. On the Isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of chemical physics*. 18(6):849-857
- Melezhik V.A., Gorokhov I.M., Kuznetsov A.B., Fallick A.E. 2001. Chemostratigraphy of Neoproterozoic carbonates implications for 'blind dating'. *Terra Nova*. 13(1):1-11.
- MINEROPAR. 1985. Mapa geológico e estrutural da região de Rio Branco – Bocaiuva do Sul. SG – 22-X-D. Minerais do Paraná S.A. Curitiba – PR, mapa geológico, escala 1:100.000.
- Myrrow P.M., Grotzinger J.P. 2000. Chemostratigraphic proxy records: forward modeling the effects of unconformities, variable sediment accumulation rates, and sampling interval bias. In: Grotzinger J.P., James N.P. (ed.s) Carbonate sedimentation and diagenesis in the evolving precambrian world. *SEPM Special Publication n. 67*. p. 43-55.
- Passey B. H., Levin N. E., Cerling T. E., Brown F. H., Eiler, J. M. 2010, High-temperature environments of human evolution in East Africa based on bond ordering in paleosol carbonates. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 107, n. 25, p. 11245. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1001824107>
- Passey B.H., Henkes G.A. 2012. Carbonate clumped bond reordering and geospeedometry. *Earth and Planetary Science Letters*. 351-352:223-236.
- Paul D., Szypiek G. 2006. Flushning time and storage effects on the accuracy and precision of carbon and oxygen isotope ratios of samples using Gasbench II technique. *Rapid communications in mass spectrometry*. 20: 2033-2040
- Paul D., Szypiek G. 2007. Assessment of carbonate-phosphoric acid analytical technique performed using GasBench II in continuous flow isotope ratio mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*. 262:180-186.
- Riding 1999. The term stromatolite: towards an essential definition. *Lethaia* 32: 321-330
- Riding R. 1991. Classification of microbial carbonates. In: Riding (ed.) *Calcareous Algae and Stromatolite*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Riding R. 2011. Microbialites, stromatolites and thrombolites. In: Reitner J., Thiel V. (eds) *Encyclopedia of geobiology – Encyclopedia of Earth Science Series*. Springer Heidelberg. P 635-654.
- Rosenbaum J., Sheppard S.M.F. 1986. An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. *Geochimica et cosmochimica Acta* 50 (6): 1147-1150.
- Ryb U., Lloyd M., Stopler D.A., Eiler J.M. 2017. The clumped-isotope geochemistry of exhumed marbles from Naxos, Greece. *Earth and planetary Science Letters*. 470:1-12.
- Santos L.R. 2017. Metamorfismo de baixo grau nos metassedimentos terrígenos da Formação Capiiru. – região do Morro Grande, Colombo - PR. *Dissertação – Mestrado*. Universidade Federal do Paraná. p. 81.
- Santos L. R., Leandro R., Bahniuk A., Cury L.F., 2018. Low-temperature metamorphism in the Capiiru Formation, Morro Grande Synform, Southern Ribeira Belt. *Brazilian Journal of Geology*. 48(1):95-113
- Schauble E.A., Gosh P., Eiler J. 2006. Preferential formation of ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochimica et cosmochimica acta*. 70: 2510-2529.

- Shenton B. J., Grossman E.L., Passey B.H., Henkes G.A., Beckes T.P., Laya J.C., Perez-Huerta A., Beckert S.P., Lawson M. 2015. Clumped isotope thermometry in deeply buried sedimentary carbonates: The effects of bond reordering and recrystallization. *Geological Society of America Bulletin*. doi:10.1130/B31169.1
- Siga Jr. O. 1995. Domínios tectônicos do sudeste do Paraná e nordeste de Santa Catarina: geocronologia e evolução crustal. *Tese (Doutorado)*. São Paulo: Instituto de Geociências – USP. p. 212.
- Silva I.E. 2010. Estromatólitos neoproterozoicos registrados no conjunto litológico Rio Branco (Formação Capiru, Grupo Açungui). *Dissertação – Mestrado*. Universidade Federal do Paraná. 112p.
- Spötl C.E., Vennemann T.V. 2003. Continuous flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals. *Rapid communications in mass spectrometry*. 17:1004-1006
- Stopler D.A., Eiler J.M. 2015. The kinetics of solid-state isotope exchange reactions for clumped-isotopes: a study of inorganic calcites and apatites from natural and experimental samples. *American Journal of Science*. 351:363-411.
- Stopler D.A., Eiler J.M. 2016. Constraints on the formation and diagenesis of phosphorites using carbonate clumped isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. doi.org/10.1016/j.gca.2016.02.030
- Urey H.C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal Chemical Society of London* 1947, 561–581.
- Veizer J. 2009. Strontium isotopes. In: *Encyclopedia of paleoclimatology and ancient environments*. Gornitz V. (ed). p. 923-926.
- Veizer J., Compston W. 1976. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Precambrian carbonates as an index of crustal evolution. *Geochimica et cosmochimica acta*. 40:96-914.
- Wang Z., Schauble E.A., Eiler J.M., 2004. Equilibrium thermodynamics of multiplysubstituted isotopologues of molecular gases. *Geochimica et cosmochimica Acta*. 36:129-140

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A sucessão dolomítica da região de Morro Grande registra paleoambiente de mar raso, com intervalo com intensa atividade e diversidade microbial durante a deposição carbonática da Formação Capiru. Apesar do metamorfismo de baixo grau reconhecido em praticamente toda formação, a sessão estudada apresenta estruturas e texturas primárias preservadas, diferenciadas pelas morfoestruturas: (1) laminadas (plano-paralelas, descontínuas e crenuladas – esteiras microbianas); (2) estromatólitos (colunares homogêneos, *club-shaped*, *conophyton*, pseudocolunares, bifurcados paralelos, bifurcados divergentes e *delicate branching stromatolite*); (3) trombólito (grumoso); (4) *flat pebble conglomerate*.

A análise faciológica, atribui ambiente raso para deposição destes carbonatos, com variação de ambiente de inframaré, seguido de momentos com maior oscilação do nível d'água e energia, com ciclos de inframaré à supramaré, em uma tendência de raseamento. Nos ambientes de inter e supramaré são registrados depósitos quebrados e retrabalhados por ondas e/ou tempestades. Na sucessão ocorrem estratos delgados de intermaré, indicando lâmina d'água relativa mais estável. A sucessão microbial se encerra com fácies de lagoas de supramaré, em ambiente restrito com baixa energia. De modo geral, há uma tendência progradacional durante a deposição dos metadolomitos.

A biogenicidade das fácies carbonáticas pode ser avaliada pelos aspectos morfológicos descritos pelos padrões químicos observados e morfologia semelhante aos registros modernos de EPS, com precipitação de carbonato ao redor dessas estruturas. A microtextura observada nos metadolomitos pode refletir aspectos genéticos ainda preservados, com cristais rugosos nas porções em que ocorrem os EPS. A presença de níveis enriquecidos em sódio, cloro, enxofre, fósforo e potássio em fácies associadas a ambientes de supramaré e lagoas de supramaré sugere a ação de processos evaporativos na precipitação desses carbonatos.

As razões elementares de Fe/Sr e Mn/Sr nos metadolomitos estudados estão entre o intervalo atribuído para que o sinal isotópico primário esteja preservado. Os dados de isótopos estáveis de carbono e oxigênio caracterizam assinaturas para as diferentes fácies microbiais, com padrões mais agrupados para as fácies estromatolíticas ($-1,57$ a $-0,40\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}$ e $-8,21$ a $-3,94\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}$) e laminadas ($-1,89$ a $1,29\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}$ e $-7,32$ a $-3,55\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}$). A assinatura isotópica da fácies recristalizada é mais depletada que as demais fácies ($-2,16\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}$ e $-14,02\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}$).

O perfil quimioestratigráfico dos metadolomitos da Formação Capiru, construídos com os dados isotópicos obtidos, pode ser subdividido em dois grandes intervalos, semelhantes ao perfil de ferro, com valores mais variados e enriquecidos na base e mais constantes e depletados no topo.

O primeiro intervalo não indica um *trend* isotópico específico e é sub dividido por associação de fácies em três unidades. Na Unidade I há grande variação isotópica, $-1,75$ a $0,40$ para $\delta^{13}\text{C}$ e $-2,34$ to $-8,16$ para $\delta^{18}\text{O}$, refletindo possivelmente assinaturas pós deposicionais, associadas à venulações e recristalizações, que apresentam assinaturas distintas da matriz preservada da rocha. Portanto, esse intervalo registra mistura de assinaturas da rocha preservada com assinaturas secundárias das venulações. A Unidade II é caracterizada por sinais associados aos trombólitos variando entre $-6,35$ e $-4,11\text{‰}$ para $\delta^{18}\text{O}$ e $-1,43$ e $0,40\text{‰}$ para $\delta^{13}\text{C}$, caracterizando momentos de inframaré. A ultima unidade, deste intervalo é marcada por uma grande

variação de sinais e fácies, na maioria associadas a ambiente supramaré, com sinais variando entre -1,89 a 12,9‰ em $\delta^{13}\text{C}$ e -7,32 a -3,31‰ em $\delta^{18}\text{O}$.

O segundo intervalo, por sua vez, foi dividido em duas unidades menores, estando associado exclusivamente a fácies microbiais. Apresenta assinatura mais uniforme e com valores depletados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, com leve enriquecimento a partir da mudança de ambiente de intermaré à supramaré (Unidade IV, -1,32 a -0,81‰ $\delta^{13}\text{C}$ e -8,17 a -6,25‰ $\delta^{18}\text{O}$) para lagoas de supramaré (Unidade V -1,35 a -0,41‰ $\delta^{13}\text{C}$ e -8,20 a -5,49‰ $\delta^{18}\text{O}$), que marca a mudança das unidades internas.

Os registros de EPS preservado, presença de ilita e grafita, corroboram com o baixo grau de metamorfismo associado aos metadolomitos, de temperaturas calculadas por termometria de isótopos agrupados entre 206,07 e 307,58°C.

A ação tectônica na seção estudada é demarcada pela ocorrência de tectonofácies, caracterizadas pelos aspectos: maciço, venulado e brechado, pelo desenvolvimento não penetrativo de uma foliação metamórfica (S1) paralela ao acamamento sedimentar. Por fim pela ocorrência de calcitas, localizada em zonas de falhas e venulações é associada a uma fase secundária de formação, sendo os principais registros dos eventos tectonometamórficos, com composições mineralógicas, químicas e isotópicas distintas das demais fácies. A assinatura isotópica é caracterizada pelos valores mais depletados observados e menor temperatura calculada de formação ($122,29 \pm 7,07^\circ\text{C}$), portanto a formação desta fácies é associada a um evento tectono-termal em zonas de falha.

Nota-se concordância com perfis estratigráficos construídos na região de Morro Grande por outros autores, atestando a expressividade dessa sucessão microbial na Formação Capiú, com geometria e extensão compatíveis. Contudo, é necessário avaliar outras regiões em que esses metadolomitos afloram continuamente, para analisar se esta coluna reflete uma sucessão única ou se reflete apenas um segmento do registro microbial da Formação Capiú.

REFERÊNCIAS

- Affek H., Bar-Matthews M., Ayalon A., Matthews A., Eiler J., 2008. Glacial/interglacial temperature variations in Soreq cave speleothems as recorded by clumped isotope thermometry. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 72: 5351–5360.
- Aitken J.D. 1967. Classification and environmental significance of cryptalgal limestones and dolomites, with illustrations from the cambrian and ordovician of southwestern alberta. *Journal of sedimentary petrology* 37 (4): 1163-1178.
- Aitken J.D. Narbonne G.M. 1989. Two occurrences of precambrian thrombolites from the Mackenzie Mountains, Northwestern Canada. *Palaaios*. 4: 384-388.
- Almeida F.F.M. 1967. Origem e evolução da Plataforma Brasileira. Bol. 241, Div. Geol. Min., DNPM. Rio de Janeiro
- Almeida F.F.M., Brito-Neves B.B. Carneiro C. D. R. 2000. The origin and evolution of the South American Platform. *Earth-Science Reviews*. 50:77-111
- Altermann W. 2008. Accretion, trapping and binding of sediment in archean stromatolites – morphological expression of the antiquity of life. *Space Science Reviews*. 135: 55-
- Andrade G.V.N. 2015. Geologia e estrutura da Formação Capiú no Antiforme do Setúbal: implicações para possíveis acumulações de hidrocarbonetos. *Trabalho de conclusão de curso*. Universidade de São Paulo.
- Awramik S.M., Schopf J.W., Walter M.R. 1983. Filamentous fossil bacteria from the archean of western Australia. *Precambrian Research* 20 : 357-374.
- Basei M.A.S., Citroni S.B., Kaulfuss A., Cordeiro H., Nutmann a.a, Prazeres Filho H.J., Passareli C.R., Harara O.M.M., Reis Neto J.M., Weber W. 2003. Geochronology and isotope geochemistry of Votuvereva and Perau mesoproterozoic basins, Southern Ribeira Belt Brazil. In: IV SSAIG, 2, Short Papers, p 501-504.
- Basei M.A.S., Citroni S.B., Siga Jr. O. 1998. Stratigraphy and age of fini-proterozoic basins of Paraná and Santa Catarina States. Southern Brazil. *Boletim IG-USP, Série Científica*. 29: 195-216.
- Basei M.A.S., Siga Jr. O., Machiavelli A., Mancini F. 1992. Evolução tectônica dos terrenos entre os Cinturões Ribeira e Dom Feliciano. *Revista Brasileira de Geociências*. 22(2): 216-221.
- Bahniuk A.M. 2007. Controles geológicos da certificação em metadolomitos da Formação Capiú – Neoproterozoico, região metropolitana de Curitiba, Paraná. *Dissertação – Mestrado*. Universidade Federal do Paraná, 138p.
- Bahniuk A. M. B. 2013. Coupling organic and inorganic methods to study growth and diagenesis of modern microbial carbonates, Rio de Janeiro State, Brazil: implications for interpreting ancient microbialite facies development. *Dissertation Doc*. ETH – Zurich.
- Bigarella J.J., Salamuni R. 1956. Estudos preliminares da Série Açungui. V- estruturas organógenas nos dolomitos da Formação Capiú (Estado do Paraná). *Durstenia* VII 7 (6):317-323. Curitiba.
- Bigarella J.J., Salamuni R. 1958. Contribuição a geologia da região sul da Série Açungui (estado do Paraná). *Bol. Paulista de Geografia*, (29):3-19. São Paulo.
- Bigarella J.J., Salamuni R. 1967. Sumário das estruturas sedimentares singenéticas no Grupo Açungui. *Bol. Paranaense de Geociências*, 23/25: 151-155.
- Bonifacie M., Calmels D., Eier J.M., Horita J., Chacutau C., Vasconcelos C., Agrinier P., Katz A., Passey B.H., Ferry J.M., Bourrand J.J. 2017. Calibration of the dolomite clumped isotope thermometer from 25 to 350°C, and implications for a universal calibration for all (Ca, Mg, Fe)CO₃ carbonates. *Geochimica et cosmochimica acta*. 200:255-279.
- Bosak T., Knoll A.H., Petroff A. 2013b. The meaning of stromatolites. *Annual Review Earth Planet Science*. 41:21-44
- Bosak T., Mariotti G., Macdonald F., Perron J.T., Pruss S.B., 2013a. Microbial sedimentology of stromatolites in neoproterozoic carbonates. In: Bush A.M., Pruss S.B., Payne J.L. (Eds.) Ecosystem paleobiology and geobiology, the paleontological society short course. p 1-25.
- Bourne R.V., Moore L.S. 1987. Microbialites: Organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaaios* 2:241-254.
- Braga J.C., Martin J.M., Riding R. 1995. Controls on microbial dome fabric development along a carbonate-

- siliciclastic shelf-basin transect, Miocene, SE Spain. *Palaos* 10 : 347-361.
- Brand W.A., Assnov S.S., Coplen T.B. 2010. Corrections for the ^{17}O interference in the $\delta^{13}\text{C}$ measurements when analyzing CO_2 with stable isotope mass spectrometry. *Pure and appl. Chemistry*. 82: 1719-1733
- Banner J.L., Hanson G.N. 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 3123-3137.
- Brodie K., Fettes D., Harte B., Schmid R. 2011. Structural terms including fault rock terms. In: D. Fettes & J. Desmons (eds.) *Metamorphic rocks: A Classification and Glossary of Terms*. Cambridge University Press, Cambridge, p. 24-31.
- Brouwer P. 2010. Theory of XFR – Getting acquainted with the principles. *PANalytical BV*. The Netherlands
- Browne K.M., Demicco R.V. 1988. Thrombolites of the lower devonian Manlius Formation of central New York. *Carbonates evaporites* 2:149. doi.org/10.1007/BF03174314
- Calixto F.A., Silva A.V., 2015. Isótopos estáveis: fundamentos e técnicas aplicadas à caracterização e proveniência geográfica de produtos alimentícios. *Genomos*. 23(1): 10-17
- Came R.E., Azmy K., Tripathi A., Olanipekun B.J. 2017. Comparison of clumped isotope signatures of dolomite cements to fluid inclusion thermometry in temperature range of 73-176°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 199 :31-47
- Campanha G.A.C. 1991. Tectônica Proterozóica no Alto e Médio Vale do Ribeira, Estados de São Paulo e Paraná. *Tese de Doutorado*, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 307 p.
- Campanha G.A.C., Basei M.S., Tassinari C.C., Nutman A.P., Faleiros F.M. 2008. Constraining the age of the Iporanga Formation with SHRIMP U-Pb zircon: implications for possible Ediacaran glaciation in the Ribeira Belt, SE Brazil. *Gondwana Research*, 13:117-125.
- Campanha, G.A.C., Faleiros, F.M., 2005. Neoproterozoic terrane collage in the southern and central Ribeira Belt, Brazil. In: *Gondwana 12 Conference: Geological and Biological Heritage of Gondwana*. National Academy of Sciences, Mendoza, Abstracts, v.1, p.81.
- Campanha G.A.C., Sadowski G.R. 1999. Tectonics of the Southern portion of the Ribeira Belt (Apiaí Domain). *Precambrian Research*. 98:31-51.
- Castro L.G., Ferreira F.J.F., Cury L.F., Fiori A.P., Soares P.C., Lopes A.P., Oliveira M.J. 2014. Interpretação qualitativa e semiquantitativa dos dados aeromagnéticos sobre a Zona de Cisalhamento Lancinha, porção meridional do Cinturão Ribeira no Estado do Paraná, Sul do Brasil. *Geologia USP, Série Científica* 14(4): 3-18.
- Chiodi Filho C. 1984. Contribuição a geologia das regiões sul paulista e leste paranaense – Grupos Açungui e Setuva. In: SBG, XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, p. 2394-2406.
- CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 2003. Mapa geológico Folha Apiaí (SG-22-X-B-V). Escala 1:100.00.
- Cury L.F. 2009. Geologia do Terreno Paranaguá. *Tese (Doutorado)*. São Paulo: Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo. Brasil. 202p.
- Cury L.F., Harara O.M.M., Basei M.A.S. 2008. Aspectos tectônicos das intrusões dos Granitos do Cerne, Passa Três e Rio Abaixo, Sudeste do Pré-cambriano paranaense. Estudo baseado em datações ^{39}Ar - ^{40}Ar em micas. *Geologia USP Série Científica* São Paulo, 8(1): 87-104.
- Cury L.F., Kaulfuss G.A., Siga Jr. O., Basei M.A.S., Harara O.M.M., Sato K. 2002. Idades U-Pb (Zircões) de 1,75 Ga em Granitóides Alcalinos Deformados dos Núcleos Betara e Tigre: Evidências de Regimes Extensionais do Estateriano na Faixa Apiaí. *Geologia USP Série Científica*, 2:95-108.
- Daëron M., Guo W., Eiler J., Genty D., Blamart D., Boch R., Drysdale R., Maire, R., Wainer, K., Zanchetta, G., 2011. ^{13}C - ^{18}O clumping in speleothems: observations from natural caves and precipitation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 3303-3317.
- Dansgaard W., Tauber H., 1969. Glacier oxygen-18 content and Pleistocene ocean temperatures. *Science* 166, 499.
- Dedavid B.A., Gomes C.I., Machado G. 2007. Microscopia electronica de varredura: aplicações e preparação de amostras – materiais poliméricos, metálicos e semi-condutores. Porto Alegre: Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. 60p.
- Dennis K.J., Affek H.P., Passey B.H., Schrag D.P., Eiler J.E. 2011. Defining an absolute reference frame for ‘clumped’ isotope studies of CO_2 . *Geochimica et cosmochimica acta*. 75:7117-7131
- Dupraz C., Reid P.R., Braissant O., Decho A.W., Norman R.S., Vischer P.T. 2009. Process of carbonate

precipitation in modern microbial mats. *Earth Science Reviews*. 96: 141-162.

Dupraz C., Visscher P.T., Baumgartner L.K., Reid R.P. 2004. Microbe-mineral interactions: early carbonate precipitation in hyperaline lake (Eleuthera Island, Bahamas). *Sedimentology*. 51:745-765.

Dworkin S.I., Nordt L., Atchley S. 2005. Determining terrestrial paleotemperatures using the oxygen isotopic composition of pedogenic carbonate. *Earth and Planetary Science Letters*. 237:56-68

Egerton R.F. 2005. Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM and AEM. Springer. 202p.

Eiler J.M. 2006. A practical guide to clumped isotope geochemistry. *Goldschmidt Conference Abstract*. A157. doi:10.1016/j.gca.2006.06.1380

Eiler J.M. 2007. "Clumped-isotope" geochemistry – The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters*. 262:309-327. doi:10.1016/epsl.2007.08.020

Eiler J.M. 2011. Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry. *Quaternary Science Reviews*. 30:3575-3588. doi:10.1016/j.quascirev.2011.09.001.

Eiler J.M., Schauble E., 2004. $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ in Earth's atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68: 4767-4777.

Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H., Urey H. 1951. Carbonate water paleo- temperature scale. *Bulletin of the Geological Society of America*. 62: 417-425.

Eriksson P.G., Condie K.C., Tirsgaard H., Muller W.U., Altmann W., Miall A.D., Aspler L.B., Catuneau O., Chiarenzelli J.R. 1998. Precambrian clastic systems. *Sedimentology Geology*. 120: 5-53.

Fairchild I.J. 1991. Origins of carbonate in Neoproterozoic stromatolites and the identification of modern analogues. *Precambrian Research* 53: 281-299

Fairchild T.R. 2015. O que são microbialitos e como se formam. In: Fairchild T.R., Rohn R., Dias-Breto D. (Eds.) Microbialitos do Brasil do Pré-Cambriano ao Recente. Um Atlas. UNESpetro. p. 11-20.

Fairchild T.R., Rohn R., Veiga C.S., Silva I.E., Reis Neto J.M. 2015. Microbialitos da Formação Capiru (Grupo Açungui), Neoproterozóico do Estado do Paraná. In: Fairchild T.R., Rohn R., Dias-Breto D. (Eds.) Microbialitos do Brasil do Pré-Cambriano ao Recente. Um Atlas. UNESpetro. p. 153-167

Fairchild T.R., Sanchez E.A.M. 2015. Microbialitos no Brasil: panorâmica de ocorrências e guia de caracterização morfológica. In: Fairchild T.R., Rohn R., Dias-Breto D. (Eds.) Microbialitos do Brasil do Pré-Cambriano ao Recente. Um Atlas. UNESpetro. p. 23-41.

Faleiros F.M. 2008. Evolução de terrenos tectono-metamórficos da serra da ribeira e planalto alto turvo (SP, PR). *Tese de Doutorado*, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 306p.

Faleiros F.M. 2017. Metamorfismo e termobarometria de pelitos da Formação Capiru: Implicações tectônicas para a Faixa Ribeira Meridional. In: X International Symposium on Tectonics, Salvador, *Short Papers*, p. 109-111.

Faleiros F.M., Campanha G.A.C., Bello R.M.S., Fuzikawa K. 2010. Quartz recrystallization regimes, c-axis texture transitions and fluid inclusion reequilibration in a prograde greenschist to amphibolite facies mylonite zone (Ribeira Shear Zone, SE Brazil). *Tectonophysics*. 485:193-214.

Faleiros F.M., Campanha G.A.C., Martins L., Vlach S.R.F., Vasconcelos P.M. 2011b. Ediacaran high-pressure collision metamorphism and tectonics of the Southern Ribeira Belt (SE Brasil): Evidence for terrane accretion and dispersion during the Gondwana assembly. *Precambrian Research*. 189:263-291.

Faleiros F.M., Ferrari V.C., Costa V.S., Campanha G.A.C. 2011a. Geoquímica e petrogênese de metabasitos do Grupo Votuverava (Terreno Apiaí, Cintura Ribeira Meridional): Evidências de uma bacia retroarco Calimianiana. *Geologia USP Série Científica*. 22(2):135-155.

Fassbinder E. 1996. A unidade Água Clara no contexto do Grupo Açungui: um modelo transpressivo de colisão oblíqua no neoproterozóico paranaense. *Tese – Doutorado*. Universidade de São Paulo, 207 p. São Paulo

Faure G. 1977. Principles of isotope geology. Smith and Wyllie intermediate geology series - John Wiley & Sons.

Ferry J.M., Passey B.H., Vasconcelos C., Eiler J.M., 2011. Formation of dolomite at 40–80°C in the Latemar carbonate buildup, Dolomites, Italy, from clumped isotope thermometry. *Geology*. 39: 571–574.

Fiori A.P. 1990. Tectônica e estratigrafia do Grupo Açungui a norte de Curitiba. *Tese de Livre Docência*. Universidade de São Paulo, 261p. São Paulo.

Fiori A.P. 1991. Tectônica de cavalgamento no Grupo Açungui. *Boletim de Resumos Extendidos*. III Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos, p. 134-135. Rio Claro.

- Fiori A.P. 1992a. Tectônica e estratigrafia do Grupo Açungui –PR. *Boletim IG-USP. Série Científica*, 23:55-74. São Paulo.
- Fiori A.P. 1992b. O Grupo Açungui a norte de Curitiba. *Boletim de Resumos Extendidos*. XXXVII Congresso Brasileiro de Geologia, p. 279-280. São Paulo.
- Fiori A.P., Fassbinder E., Salamuni E. 2003. Evolução Geológica do Grupo Açungui. *Atas*. VIII Simpósio de Geologia do Sudeste. São Paulo – SP.
- Fiori A.P. Gaspar L.A. 1993 Considerações sobre a estratigrafia do Grupo Açungui (Proterozóico Superior), Paraná, sul do Brasil. *Boletim IG-USP. Série Científica*, 24:1-19
- Fiori A.P., Salamuni E. 1995. Mapa Lito-estrutural da porção sul do Grupo Açungui –PR. *Atas*. V Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos, p. 33-35.
- Fölling P.G., Frimmel H E. 2002. Chemostratigraphic correlation of carbonate successions in the Gariep and Saldania Belts, Namibia and South Africa. *Basin Research*, 13:1-37.
- Frasca M.H.B.O., Figueiredo M.C.H., Almeida M.A., Coutinho J.M.V. 1990. Petrografia e geoquímica da Formação Água Clara, região de Araçáiba, SP. *Boletim IG-USP Série Científica*, 21:73-92.
- Friedman I., O’Neil J.R. 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geological interest. In: Data of Geochemistry, 6th ed. *Geological Survey Professional Paper* 440-KK.
- Frimmel H.E. 2009. Trace element distribution in neoproterozoic carbonates as paleoenvironmental indicator. *Chemical geology*. 258:338-353
- Fuck R.A. Trein E. Marini O.J. 1967. Contribuição ao estudo das rochas graníticas do Estado do Paraná. *Boletim Paranaense de Geociências*. 23/25: 183-219.
- Garcia A. 2017. Petrologia dos metapelitos e metapsamitos da Formação Capiru na região de Almirante Tamandaré. *Trabalho de conclusão de curso*. Departamento de geologia, Universidade Federal do Paraná, 64p.
- Ghosh P., Adkins J., Affek H., Balta B., Guo W., Schauble E.A., Schrag D., Eiler J. 2006. ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica et cosmochimica Acta* 70: 1439-1456.
- Gobbo L.A. 2009. Aplicação da difração de raios X e método de rietveld no estudo de cimento portland. *Tese Doutorado*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo
- Gomes C.B., Formos M.L.L., Trescases J.J., Dutra C.V. (eds.). 1984. Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à Geologia. *Edgar Blücher LTDA*, São Paulo, 218p.
- Grotzinger J.P., James N.P. 2000. Precambrian carbonates: evolution of understanding. In: Grotzinger J.P., James N.P. (eds.) Carbonate sedimentation and diagenesis in the precambrian world. *SEPM Special Publications* 67: 3-20.
- Guhey R. Sina D., Tewari V.C. 2011. Meso-neoproterozoic stromatolites from the Indravati and Chhattisgarh Basins, Central India. In: Tewari V.C., Seckbach J. (eds.) Stromatolites: Interaction of microbes with sediments. *Springer*. p. 23-42.
- Guimarães S.B., Reis Neto J.M., Siqueira R.B.L. 2002. Caracterização dos estromatólitos da Formação Capiru (Proterozoico) nas regiões de Morro Azul e Morro Grande: Leste do Paraná. *Boletim paranaense de geociências*. 51: 77-88.
- Guo W., Mosenfelder J. L., Goddard W. A., Eiler J. M. 2009. Isotopic fractionations associated with phosphoric acid digestion of carbonate minerals: Insights from first-principles theoretical modeling and clumped isotope measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(24)-7203–7225, <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.071>
- Halverson G.H. 2005. Toward a neoproterozoic composite carbon-isotope record. *Geological Society of America Bulletin*. 117(9/10):1181-1207. doi: 10.1130/B25630.1
- Halverson G.P., Bejjamin P.W., Hurtgen M.T., Barovich K.M. 2010. Neoproterozoic chemostratigraphy. *Precambrian Research*. 182:337-350.
- Halverson G.P., Dudás F.Ö., Maloof A.C., Bowring S.A. 2007. Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of neoproterozoic seawater. *Paleogeography, paleoclimatology paleoecology*. 256:103-126.
- Halverson G.P. Zhou G.S. 2011. Chemostratigraphy and the neoproterozoic glaciations. In: Arnaud E., Halverson, G. P., Zhou G.S. (eds) The Geological Record of Neoproterozoic Glaciations. *Geological Society, London, Memoirs*, 36: 51–66 DOI: 10.1144/M36.4
- Harara O.M.M., Basei M.A.S., Siga Jr., O., 2001. First evidence for expressive Neoproterozoic intraplate mafic rocks and magma mixing in post-colisional A-PA type granites, southern Brazil: geochemistry, U-Pb (Zircon), Nd-

- Sr-O¹⁸ (zircon) isotope investigations. In: III South American Symposium on Isotope Geology, Pucón, Chile. *Extend Abstracts Volume*, p. 157-160
- Harara O.M.M., Siga Jr. O., Basei M.A.S., Valey J.W., Sato K. 2002. From subduction to late and post collision settings: a record from neoproterozoic secessive magmatic ativities in the upper Rio Negro region (PR-SC), southern Brazil. In: Congresso Brasileiro de Geologia, XXXXI, *Resumos Extendidos*. João Pessoa, p. 310.
- Hasui Y., Carneiro C.D.R., Coimbra A.M. 1975. The Ribeira Folded Belt. *Revista Brasileira de Geociências*, 5:257-266.
- Hasui Y., Olivera M.A.F. 2013. Província Mantiqueira – Setor Central. In: Y. Hasui (ed.) *Geologia do Brasil*. Editora BECA, p. 308-342.
- Heilbron M., Valeriano C.M., Tupinambá M., Siga Jr. O., Trouw R.A.J. 2008. Correnation of neoproterozoic terrenes between the Ribera Belt, SE Brazil and its African counterpart: comparative tectonic evolution and open questions. In: R.J. Pankhurst., R.A.J Trouw., B.B. Brito Neves., M.J. Wit (Eds.), *West Gondwana: Pre-Cenozoic correlations across the South Atlantic Region*. 294(1):211-237. London Geological Society Special Publications.
- Henkes G.A., Passey. B.H., Grossman E.L., Shenton B.J., Pérez-Huerta A., Yancey T.E. 2014. Temeperature limits for preservation of primary calcite clumped isotope temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 139:362-382.
- Henkes G. A., Passey B. H., Wanamaker, Jr., A. D., Grossman E. L., Ambrose, Jr., W. G., Carroll M. L. 2013. Carbonate clumped isotope compositions of modern marine mollusk and brachiopod shells. *Geochimica et. Cosmochimica Acta* 106: 307–325.
- Hoefs J. 2009. Stable Isotope Geochemistry. *Springer*. Sexta ed. Berlim.
- Hoffman P. 1976. Stromatolte morphogenesis in Sharck Bay, Western Australia. In : Walter M (ed.) *Stromatolites. – Developments in sedimentology*. Elsevier Scientific Company – Amsterdam. p. 261-271
- Hoffman P.F., Kaufman A.J., Halverson G.P., Schag D.P. 1998. A Neoproterozoic snowball Earth. *Science*. 281:1342-1346.
- Hoffman P.F., Shrag D.P. 2002. The snowball Earth hypothesis: testing the limits of global change. *Terra Nova* 14:129-155
- Horita J. 2014. Oxygen and carbon isotope fractionation in the system dolomite-water-CO₂ to elevated temperatures. *Geochimica et cosmochimica Acta* 129: 111-124.
- Howell G.H. 1995. Principles of terrenes analysis: new applications for global tectonics. *Chapman & Hall*, London – Glasgow – Weinheim - New York – Tokyo – Melbourne – Madras. 245p.
- Huntington K.W., Eiler J.M., Affek H.P., Guo W., Bonifacie M., Yeung L.Y., Thiagarajan N., Passey B., Tripathi A., Daëron M., Came R. 2009. Methodos and limitations of ‘clumped’CO₂ isotope (Δ_{47}) analysis by gas-source isotope ratio mass spectrometry. *Journal of mass spectrometry*. 44:1318-1329.
- Huntington K.W., Wernicke B.P., Eiler J.M., Flowers R.M. 2008. Temperature and timing os diagenesis form carbonate clumped isotope thermometry and thermochronology. *Goldschmidt Conference Abstract*. A403.
- Jacobsen S.B., Kaufman A.J. 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chemical Geology*. 161:37-57
- James P.N. 1981. Depositional models for carbonate rocks. In: Parker A. Sellwood B.W. (eds.) *Sediment Diagenesis*. Springer. p. 289-349.
- Jahnert R.J. Collins L.B. 2012. Characteristics, distribution and morphogenesis of subtidal microbial system in Shark Bay, Australia. *Marine Geology* (303-306): 115-136.
- Juscharks L.C.S. 2006. Fácies, estruturas biogênicas e modelos deposicionais dos metadolomitos da Formação Capiru – Grupo Açungui, Neoproterozoico do Paraná. *Dissertação – Mestrado*. Universidade Federal do Paraná. 100p.
- Kah L.C. 2000. Depositional $\delta^{18}\text{O}$ signatures in Proterozoic dolostones: constraints on seawater chemistry and early diagenesis. In: Grotzinger J.P., James N.P (eds.) *Carbonate sedimentation and diageneses in the precambrian world*. *SEPM Special Publications* 67.
- Kah L.C. Grotzinger J.P. 1992. Ealy Proterozoic (1.9 Ga) thrombolites of the Rocknest Fotmation, Northwest Territories, Canada. *Palaaios* 7(3): 305-315.
- Kaufman A.J., Knoll A.H. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composicional of seawater: Stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research*, 73:27-49.

- Kaulfuss G.A. 2001. Geocronologia dos núcleos de embasamento Setuva, Betara e Tigre, Norte de Curitiba, Paraná. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 115 p.
- Klein C., Dutrow. 2012. Manual de ciência dos minerais. Boorkman, Porto Alegre 23rd ed., 706pg;
- Kennard J.M., James N.P. 1986. Thrombolites and stromatolites: two distinct types of microbial structures. *Palaios* 1 : 492-503.
- Kim S.T., O'Neil, J.R. 1997. Equilibrium and non-equilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61: 3461–3475.
- Kirschvink J.L. 1992. Late proterozoic low-latitude global glaciation: the Snowball Earth. In: Schopf J.W., Klein C. (eds.) *The proterozoic biosphere: a multidisciplinary study*. Cambridge University Press, pp. 51-52.
- Lange L.L. 2015. Análise do registro sedimentar e tectônico das unidades siliciclásticas da Formação Capiru, porção central de Almirante Tamandaré – PR. *Trabalho de conclusão de curso*. Universidade Federal do Paraná. 84 p.
- Lange L.L., Cury L.F., Bahniuk A.M., Jahnert R., (in prep). Microbialitos da Formação Capiru, Cinturão Ribeira Sul: fácies carbonáticas e ambiente deposicional.
- Leandro R. 2016. Caracterização tectonoestratigráfica da sequência terrígena da Formação Capiru na região de Morro Grande, Colombo –PR. *Dissertação – Mestrado*. Universidade Federal do Paraná. 121 p.
- Lima R. E., Lopes O. F. 1985. Evolução geológica da Formação Rio das Cobras no leste do Estado do Paraná. *Ata do Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia II*. Florianópolis SBG, 53-60.
- Lloyd S.J., Corsetti F.A., Eagle R.A., Hagadorn J.W., Shen Y., Zhang X., Bonifacie M., Tripathi A.K. 2015. Evolution of Neoproterozoic Wonka-Shuran anomaly-aged carbonates: Evidence from clumped isotope paleothermometry. *Precambrian Research*. 264:179–191
- Lloyd M.K., Eiler J.M., Nabelek P.I. 2017. Clumped isotope thermometry of calcite and dolomite in a contact metamorphic environment. *Geochimica et cosmochimica acta*. 197:323-344.
- Machado M.C. 2003. Metodologias isotópicas $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$, δC^{13} e δO^{18} em estudos geológicos e arqueológicos. *Tese doutorado*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- McCrea J.M. 1950. On the Isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of chemical physics*. 18(6):849-857
- Meija J., Coplen T.B., Berglund M., Brand W.A., Bièvre P., Gröning M., Holden N.E., Irrgeher J., Loss R.D., Walczk T., Prohaska T. 2016. Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*. 88(3): 293-306
- Melezhik V.A., Gorokhov I.M., Kuznetsov A.B., Fallick A.E. 2001. Chemostratigraphy of Neoproterozoic carbonates implications for 'blind dating'. *Terra Nova*. 13(1):1-11.
- MINEROPAR. 1985. Mapa geológico e estrutural da região de Rio Branco – Bocaiuva do Sul. SG – 22-X-D. Minerais do Paraná S.A. Curitiba – PR, mapa geológico, escala 1:100.000.
- Myrow P.M., Grotzinger J.P. 2000. Chemostratigraphic proxy records: forward modeling the effects of unconformities, variable sediment accumulation rates, and sampling interval bias. In: Grotzinger J.P., James N.P. (ed.s) Carbonate sedimentation and diagenesis in the evolving precambrian world. *SEPM Special Publication n. 67*. p. 43-55.
- Myrow P.M., Tice L.A., Ripperdan R.L. 2004. Flat pebble conglomerate its multiple origins and relationship to metre-scale depositional cycles. *Sedimentology* 51 (5): 973-996
- Nutmann A.P., Bennett V.C., Friend C.R.L., VanKranendonk M.J., Chivas A.R. 2016. Rapid emergence of life shown by Discovery of 3,700-million-year-old microbial structures. *Nature*. Doi:10.1038/nature19355
- Passey B.H., Henkes G.A. 2012. Carbonate clumped bond reordering and geospeedometry. *Earth and Planetary Science Letters*. 351-352:223-236.
- Passey B. H., Levin N. E., Cerling T. E., Brown F. H., Eiler, J. M. 2010, High-temperature environments of human evolution in East Africa based on bond ordering in paleosol carbonates. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 107, n. 25, p. 11245. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1001824107>
- Paul D., Szyppek G. 2006. Flushing time and storage effects on the accuracy and precision of carbon and oxygen isotope ratios of samples using Gasbench II technique. *Rapid communications in mass spectrometry*. 20: 2033-2040

- Paul D., Srzypek G. 2007. Assessment of carbonate-phosphoric acid analytical technique performed using GasBench II in continuous flow isotope ratio mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*. 262:180-186.
- Perry R.S., McLoughlin N., Lynne B.Y., Sephton M.A., Oliver J.D., Perry C.C., Campbell K., Engel M.H., Farmer J.D., Brasier M.D., Staley J.T. 2007. Definif biominerals and organominerals: direct and indirect indicators of life. *Sedimentary Geology* 201 : 157-179.
- Peters S.E., Husson J.M., Wilcots J. 2017. The rise and fall of stromatolites in shallow marine environments. *Geology*. 45(6) doi: 10.1130/G38931.1
- Petersohn E., Mesquita M.J.M., Vasconcellos E.M.G. 2006. Geologia do Granito Água Comprida, antiforme Setuva, Estado do Paraná, Brasil. *Boletim Paranaense de Geociências*. 58:9-23
- Prazeres Filho H.J., Basei M.A.S., Passarelli C.R., Harara O.M.M., Siga Jr. O., Cury L.F. 2005. Granitos anorogênicos estaterianos (1,75 Ga) a norte do Batólito Três Córregos, Apiaí Mirim – São Paulo. In: X SNET, *Boletim de Resumos Expandidos*, p. 370-37
- Prazeres Filho H.J., Harara O.M.M., Basei M.A.S., Passarelli C.R., Siga Jr. O. 2003. Litoquímica, Geocronologia U-Pb e Geologia Isotópica (Sr-Nd-Pb) das Rochas Graníticas dos Batólitos Cunhaporanga e Três Córregos na Porção Sul do Cinturão Ribeira, Estado do Paraná. *Geologia USP Série Científica*, 3:51-70.
- Preiss W. 1976. Basic field and laboratory methods for the study of stromatolites. In: Walter M. R.(ed.) *Stromatolite.- Developments in sedimentology* 20. El Servier Scientific publishing company – Amsterdam 5-13p.
- Reis Neto J.M. 1994. Faixa Itaiacoca: registro de uma colisão entre dois blocos continentais no Neoproterozoico. *Tese (Doutorado)*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo 253p.
- Riding R. 1991. Classification of microbial carbonates. In: Riding (ed.) *Calcareous Algae and Stromatolite*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Riding 1999. The term stromatolite: towards an essential definition. *Lethaia* 32: 321-330
- Riding R. 2011. Microbialites, stromatolites and thrombolites. In: Reitner J., Thiel V. (eds) *Encyclopedia of geobiology – Encyclopedia of Earth Science Series*. Springer Heidelberg. P 635-654..
- Rollinson H.R. 1993. Using Geochemical data: evaluation, presentation and interpretation. *Pearson Education Limited*. England p. 21-51.
- Rosenbaum J., Sheppard S.M.F. 1986. An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. *Geochimica et cosmochimica Acta* 50 (6): 1147-1150.
- Ryb U., Lloyd M., Stopler D.A., Eiler J.M. 2017. The clumped-isotope geochemistry of exhumed marbles from Naxos, Greece. *Earth and planetary Science Letters*. 470:1-12.
- Sallum Filho W., Fairchild T.R. 2011. Proterozoic stromatolites of the Itaiacoca Group, Southeast Brazil. In: Tewari V.C., Seckbach J. (eds.) *Stromatolites: Interaction of microbes with sediments*. Springer. p. 23-42.
- Sallum Filho W., Campanha G.A.C., Fairchild T. 2005. Aspectos deformacionais em esromatólitos do Grupo Itaiacoca, a sul de Itapeva (SP). *Revista Brasileira de Geociências*. 35(3): 333-340.
- Santos L.R. 2017. Metamorfismo de baixo grau nos metassedimentos terrígenos da Formação Capiu. – região do Morro Grande, Colombo - PR. *Dissertação – Mestrado*. Universidade Federal do Paraná. p. 81.
- Santos L. R., Leandro R., Bahniuk A., Cury L.F., 2018. Low-temperature metamorphism in the Capiu Formation, Morro Grande Synform, Southern Ribeira Belt. *Brazilian Journal of Geology*. 48(1):95-113
- Sato K., Siga Jr. O., Nutman A.P., Basei M.A.S., McReath I., Kaulfuss G. 2003. The Atuba Complex, southern South American Platform: archean components and paleoproterozoic to neoproterozoic tectonothermal events. *Gondwana Research*, 6(2): 251-263.
- Sato K., Silva J.A. , McReath I., Dunyi F., Iizuka T., Rino S., Hirata T., Sproesser W., Basei M.A.S. 2009. In situ isotopic analyses of U and Pb in zircon by remotely operated SHRIMP II, and Hf by LA-ICP-MS: an example of dating and genetic evolution of zircon by $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ from the Ita quarry in the Atuba Complex. *Geologia USP, Série Científica*. 9(3):61-69
- Schauble E.A., Gosh P., Eiler J. 2006. Preferential formation of ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochimica et cosmochimica acta*. 70: 2510-2529.
- Schrag, D.P., Hampt, G., Murray, D.W., 1996. The temperature and oxygen isotopic composition of the glacial ocean. *Science* 272, 1930–1932.

- Schrag D.P., Adkins J.F., McIntyre, K., Alexander J.L., Hodell D.A., Charles C.D. McManus J.F. 2002. The oxygen isotopic composition of seawater during the Last Glacial Maximum. *Quaternary Sci. Rev.* 21: 331.
- Semikhatov M.A., Gebelein C.D., Cloud P., Awramik S.M., Benmore W.C. 1979. Stromatolite morphogenesis - progress and problems. *Canadian Journal of Earth Science* 16: 992 - 1015.
- Shackleton N.J. 1967. Oxygen isotope analyses and Pleistocene temperatures reassessed. *Nature* 215, 5096.
- Shenton B. J., Grossman E.L., Passey B.H., Henkes G.A., Beckes T.P., Laya J.C., Perez-Huerta A., Beckert S.P., Lawson M. 2015. Clumped isotope thermometry in deeply buried sedimentary carbonates: The effects of bond reordering and recrystallization. *Geological Society of America Bulletin*. doi:10.1130/B31169.1
- Sial A.N., Gaucher C., Misi A., Boggiani P.C., Alvarenga C.J.S., Ferreira V.P., Pimentel M.M, Pedreira J.A., Warren L.V., Ramírez R.F., Geraldés M., Pereira N.S., Chiglio L., Cezario W.S. 2016. Correlations of some Neoproterozoic carbonate-dominated successions in South America based on high-resolution chemostratigraphy. *Brazilian Journal of Geology* 46(3): 439-488.
- Siga Jr. O. 1995. Domínios tectônicos do sudeste do Paraná e nordeste de Santa Catarina: geocronologia e evolução crustal. *Tese (Doutorado)*. São Paulo: Instituto de Geociências – USP. p. 212.
- Siga Jr. O. 2010. Geocronologia da porção sul do Terreno Apiaí: Implicações Tectônicas. *Tese de Livre-Docência*. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências. São Paulo 89p.
- Siga Jr. O., Basei M.A.S., Machiavelli A. 1993. Evolução geotectônica da porção NE de Santa Catarina e SE do Paraná, com base em interpretações geocronológicas. *Revista Brasileira de Geociências*. 23(3): 215-223.
- Siga Jr. O., Basei M.A.S., Nutman A., Sato K., McReath I., Passarelli C.R., Liu D. 2011c. Extensional and Collisional Magmatic Records in the Apiaí Terrane, South-Southeastern Brazil: Integration of Geochronological U-Pb Zircon Ages. *Geologia USP, Série Científica*, 11:149-175.
- Siga Jr. O., Basei M.A.S., Passarelli C.R., Harara O.M., Sato K., Cury L.F. 2007. Prazeres Filho H. J.; Geocronologia de rochas gnáissico-migmatíticas e sienograníticas do Núcleo Setuva (PR): implicações tectônicas. *Revista Brasileira de Geociências*. 37(1):114-128.
- Siga Jr. O., Basei M.A.S., Passarelli C.R., Sato K., Cury L.F., McReath I. 2009. Lower and Upper Neoproterozoic magmatic records in Itaiacoca Belt (Paraná-Brazil): Zircon ages and lithostratigraphy studies. *Gondwana Research*, 15:197-208.
- Siga Jr. O., Basei M.A.S., Sato K., Passarelli C.R., Nutman A., McReath I., Prazeres Filho H.J. 2011b. Calymmian (1.50-1.45Ga) magmatic records in Votuverava and Perau sequences south-southeastern Brazil: Zircon ages and Nd-Sr isotopic geochemistry. *Journal of South American Earth Sciences*, 32:301-308.
- Siga Jr. O., Cury L.F., McReath I., Ribeiro L.M.A.L., Sato K., Basei M.A.S., Passarelli C.R. 2011a. Geology and Geochronology of the Betara Region in South-Southeastern Brazil: Evidence for Possible Statherian (1.80-1.75 Ga) and Calymmian (1.50-1.45 Ga) Extension Events. *Gondwana Research*, 19:260-274.
- Silva I.E. 2010. Estromatólitos neoproterozoicos registrados no conjunto litológico Rio Branco (Formação Capiú, Grupo Açungui). *Dissertação – Mestrado*. Universidade Federal do Paraná. 112p.
- Silva L.H.S. Iespa A.A.C. Iespa C.M.D. 2008. Composição dos estromatólitos estratiformes da Lagoa Salgada Rio de Janeiro, Brasil. *Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ*. 32(2): 42-49.
- Soares P.C. 1987. Sequências Tectono-sedimentares e tectônica deformadora no centro-oeste do escudo paranaense. *Atas. III Simpósio Sul Brasileiro de Geologia*. Curitiba, 2:743-771.
- Spötl C.E., Vennemann T.V. 2003. Continuous flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals. *Rapid communications in mass spectrometry*. 17:1004-1006
- Stopler D.A., Eiler J.M. 2015. The kinetics of solid-state isotope exchange reactions for clumped-isotopes: a study of inorganic calcites and apatites from natural and experimental samples. *American Journal of Science*. 351:363-411.
- Stopler D.A., Eiler J.M. 2016. Constraints on the formation and diagenesis of phosphorites using carbonate clumped isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. doi.org/10.1016/j.gca.2016.02.030
- Terra J.S.G. Spadini A.R. França A.B. Sombra C.L. Zambonato E.E. Juscharks L.C.S. Arienti L.M. Erthal M.M. Blauth M. Franco M.P. Matsuda N.S. Camaral da Silva N.G. Moretti P.A. Davilla R.S.F. Schiffer R. Tonietto S. Anjos S.M.C. Campinho V. Winter W.R. 2010. Classificação de rochas carbonáticas aplicável às bacias sedimentares brasileiras. *Boletim de Geociências da Petrobrás*. 18: 9.29.
- Tucker M. Wright V.P. 1990 Carbonate Sedimentology. *Blackwell Scientific publications*. Oxford, 479p.

- Urey H.C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal Chemical Society of London* 1947, 561–581.
- Vasconcelos C., McKenzie J.A., Warthmann R., Bernasconi S.M. 2005. Calibration of the $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometer for dolomites precipitated in microbial cultures and natural environments. *Geology* 33(4):317-320.
- Vasconcelos C., Warthmann R., McKenzie J.A.M. Visscher p.t., Bittermann A.G., Lith Y.V. 2006. Lithification of microbial mats in Lagoa Vermelha, Brazil: Modern Precambrian relics?. *Sedimentary Geology* 185: 175-183.
- Veizer J. 2009. Strontium isotopes. In: *Encyclopedia of paleoclimatology and ancient environments*. Gornitz V. (ed). p. 923-926.
- Veizer J., Compston W. 1976. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Precambrian carbonates as an index of crustal evolution. *Geochimica et cosmochimica acta*. 40:96-914.
- Vlach S.R.F., Siga Jr. O., Harara O.M.M., Gualda G.A.A., Basei M.A.S., Vilalva F.C.J. 2011. Crystallization ages of the A-type magmatism of the Graciosa Province (Southern Brazil): Constraints from zircon U-Pb (ID- TIMS) dating of coeval K-rich gabbro-dioritic rocks. *Journal of South America Earth Sciences* 32:407-415
- Wang Z., Schauble E.A., Eiler J.M., 2004. Equilibrium thermodynamics of multiplysubstituted isotopologues of molecular gases. *Geochimica et cosmochimica Acta*. 36:129-140
- Warren L.V., Simões M.G., Fairchild T.R., Riccomini C., Gaucher C., Anelli L.E., Freitas B.T., Boggiani P.C., Quaglio F. 2013. Origin and impact of the oldest metazoan bioclastic sediments. *Geology*. 41(4). doi:10.1130/G33931.1
- Weber W., Siga Jr. O., Reis Neto J.M., Basei M.A.S., Nutman A.P. 2004. A Formação Água Clara na Região de Araçáiba - SP: Registro U-Pb de Uma Bacia Mesoproterozóica. *Geologia USP Série Científica*, 4:101-110.
- Wei S., Cui H., Jiang Z., Liu H., He h., Fang N. 2015. Biomineralization process of calcite induced by bacteria isolated from marine sediments. *Brazilian Journal of Microbiology*. 46(2): <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-838246220140533>
- Weiner S., Dove P.M. 2003. An overview of biomineralization process and the problem of the vital effect. *Reviews in mineralogy and geochemistry*. 54 (1) : 1-29
- Yamato A.A. 1999. Mapeamento geológico de parte da folha Bocaiúva do Sul (SG.22-X-D-I-2), escala 1:50.000. *Dissertação Mestrado*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 98p.
- Zervas D. Nichols G. J. Hall R. Smyth H. R. . Lütke C. Murtagh F. SedLog. *Computers & Geosciences*. 2009. Disponível em: < <http://www.sedlog.com/>>

ANEXOS

ANEXO I – PERFIL DA PEDREIRA MOTIN PAVIN (146M) ESCALA 1:500

ANEXO II – DETALHE DA PORÇÃO MICROBIAL PEDREIRA MOTIN PAVIN 96-126M (1:50)

ANEXO III – ANÁLISES DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

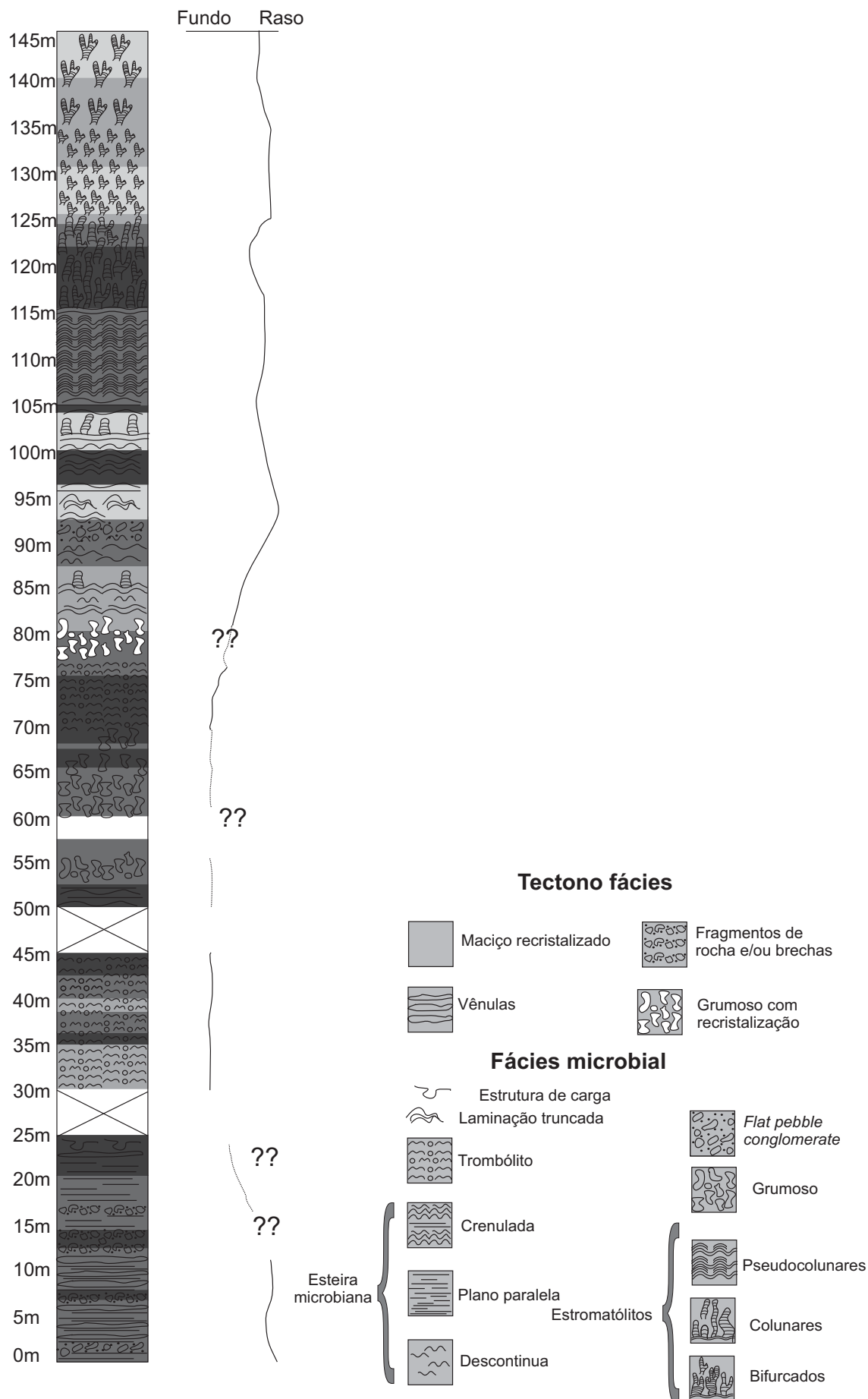
ANEXO IV – TABELA DE ANÁLISES DE DRX E FRX COM FÁCIES ASSOCIADAS

ANEXO V – TABELA DE ANÁLISES ISOTOPOS COM FÁCIES ASSOCIADAS

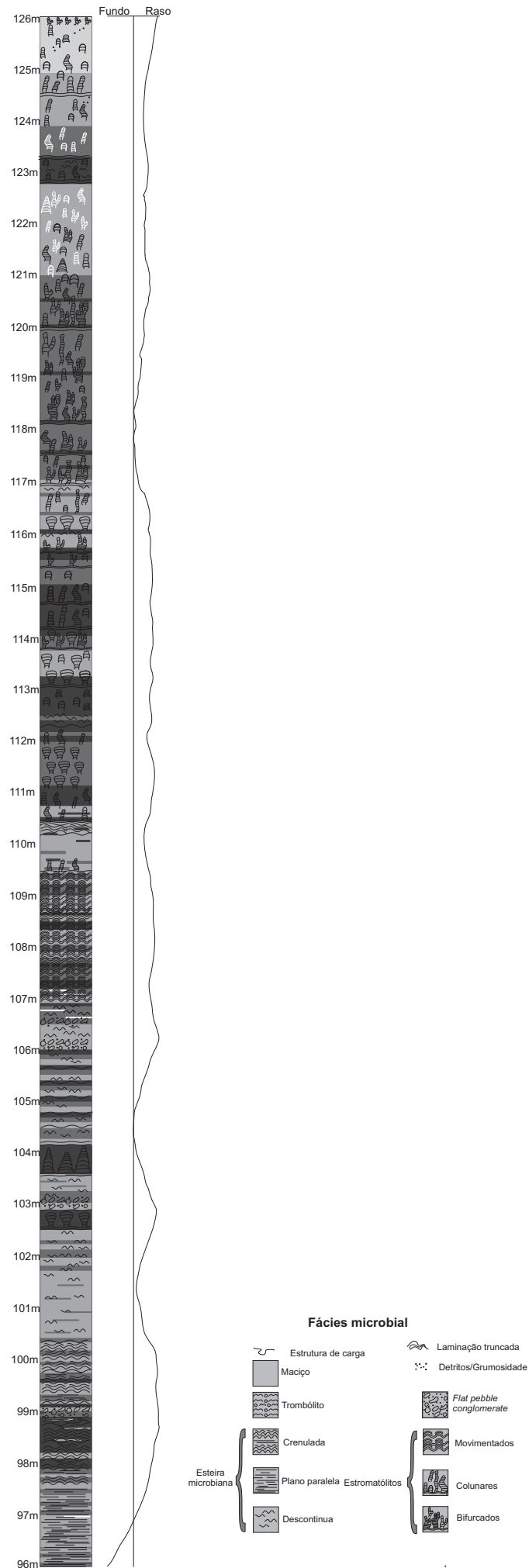
ANEXO VI – TABELA DE ANÁLISES ISOTOPOS AGLUTINADOS

ANEXO VII – TABELA DE ANÁLISES DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DA ÁGUA DE FORMAÇÃO

ANEXO I - PERFIL DA PEDREIRA MOTIN PAVIN (146m) ESCALA 1:500



ANEXO II - DETALHE DA PORÇÃO MICROBIAL PEDREIRA MOTIN PAVIN 96-126m (1:50)



ANEXO III – ANÁLISES DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Cod Lamir	Amostra (pérola)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	SrO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)	P.F. (%)	Soma (%)	Sr (ppm)
407/16 14	14 C	30,92	21,89	0,16	0,02	0,15	0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,02	0,02	46,7	99,9	47
407/16 15	3	30,84	21,78	0,5	0,03	0,18	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,02	0,02	46,59	99,98	46
407/16 16	7	30,84	21,77	0,18	0,03	0,11	0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,02	46,6	99,58	61
407/16 17	09 1	30,43	21,56	0,72	< 0,01	0,39	0,02	< 0,01	0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	46,65	99,8	43
407/16 18	09 2	30,95	21,78	0,2	0,01	0,17	0,02	< 0,01	0,01	< 0,01	0,02	0,02	46,59	99,76	57
407/16 19	12	31,1	21,89	0,17	0,02	0,09	0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,02	46,61	99,96	52
407/16 20	14 A	30,95	21,82	0,17	0,02	0,15	0,02	0,01	0,01	< 0,01	0,02	0,02	46,36	99,54	50
407/16 21	14B	31,15	22	0,11	0,02	0,08	0,02	0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,01	46,11	99,51	48
407/16 22	17A	31,22	21,89	0,19	0,04	0,13	0,02	0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	0,01	46,05	99,57	36
407/16 23	17 B1	30,68	21,58	0,7	0,03	0,66	0,02	0,01	0,01	< 0,01	0,02	0,01	46,52	100,24	45
407/16 24	17 C	30,87	21,68	0,35	0,02	0,31	0,02	0,01	< 0,01	< 0,01	0,03	0,01	46,57	99,87	38
407/16 25	22	31,08	21,94	0,15	0,02	0,18	0,02	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	46,23	99,65	40
407/16 26	32	30,62	21,69	0,3	0,01	0,29	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,01	46,89	99,83	47
407/16 27	39	28,26	19,97	8,22	0,05	0,17	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,01	43,24	99,94	43
407/16 28	42	29,85	21,07	3,44	0,05	0,13	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,02	45,62	100,21	51
407/16 29	52	30,52	21,43	1,09	0,07	0,5	< 0,01	0,02	0,01	< 0,01	0,02	0,08	46,65	100,39	48
407/16 30	55	28,44	20,08	4,79	2,15	0,48	0,01	0,9	0,01	0,11	0,02	0,16	43,29	100,43	55

Cod Lamir	Amostra (pérola)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	SrO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)	P.F. (%)	Soma (%)	Sr (ppm)
407/16 32	59C	30,4	20,95	2,35	0,28	0,25	< 0,01	0,17	0,01	0,02	0,01	0,05	45,53	100,02	61
407/16 33	64	30,55	21,27	1,95	0,28	0,18	< 0,01	0,11	0,01	0,01	0,02	0,04	45,86	100,29	68
407/16 34	70	24,57	17,3	20,03	0,08	0,19	< 0,01	0,04	0,01	< 0,01	0,01	0,03	37,66	99,91	46
407/16 35	75	30,05	21,14	2,56	0,05	0,27	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,04	45,81	99,95	35
407/16 36	78	30,58	21,54	1,53	0,05	0,22	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,02	46,42	100,39	46
407/16 37	83	28,42	19,94	8,22	0,06	0,12	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,02	43,13	99,94	43
407/16 38	85	29,97	21,04	3,41	0,03	0,09	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,04	45,46	100,07	41
407/16 39	88	28,69	20,19	7,69	0,1	0,11	< 0,01	0,04	0,01	< 0,01	0,01	0,04	42,89	99,76	44
407/16 40	90A	26,41	18,62	14,87	0,07	0,09	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,05	39,74	99,88	46
407/16 41	100	30,41	21,05	2,16	0,44	0,14	< 0,01	0,17	0,01	0,02	< 0,01	0,02	45,51	99,93	68
407/16 42	104A	29,9	21,01	2,93	0,14	0,1	< 0,01	0,06	0,01	0,01	0,01	0,02	45,42	99,59	54
407/16 43	104B	29,18	20,5	5,8	0,06	0,08	< 0,01	0,02	0,01	< 0,01	0,01	0,01	44,26	99,93	46
407/16 44	108A-1	28,97	20,61	5,9	0,05	0,14	< 0,01	0,03	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	44,15	99,87	27
407/16 45	127-1	30,65	21,75	0,97	0,15	0,11	< 0,01	0,08	< 0,01	0,01	0,01	0,01	46,41	100,15	36
407/16 46	127-2	30,59	21,71	1,11	0,12	0,09	< 0,01	0,06	< 0,01	0,01	0,01	0,01	46,28	99,99	38
407/16 47	128	29,89	21,14	3,22	0,1	0,11	< 0,01	0,04	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	45,07	99,59	36
407/16 48	108B	29,78	21,13	3,57	0,09	0,13	< 0,01	0,05	0,01	< 0,01	0,01	0,01	44,92	99,69	45
407/16 49	108A-2	29,62	20,98	4,08	0,05	0,11	< 0,01	0,03	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	44,66	99,55	31

Cod Lamir	Amostra (pérola)	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.F.	Soma	Sr (ppm)
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
407/16 - 50	26	31,1	21,99	0,1	0,06	0,14	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,02	46,49	99,92	34
407/16 - 51	33	30,95	21,89	0,06	0,02	0,06	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,02	46,92	99,94	60
407/16 - 52	34	30,94	21,99	0,02	0,01	0,14	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	46,82	99,95	36
407/16 - 53	46	31,21	21,42	0,79	0,14	0,28	< 0,01	0,06	0,01	0,01	0,02	0,03	46,25	100,21	71
407/16 - 54	49	31,04	21,56	0,25	0,11	0,11	< 0,01	0,04	0,01	< 0,01	0,01	0,02	46,5	99,66	67
407/16 - 55	96	30,54	21,4	1,96	0,08	0,06	< 0,01	0,03	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	45,51	99,6	56
407/16 - 56	97 A	29,72	20,13	4,86	0,58	0,17	< 0,01	0,23	0,01	0,03	0,01	0,01	44,12	99,86	69
407/16 - 57	97 B	27,21	18,73	11,49	0,45	0,15	< 0,01	0,18	0,01	0,02	0,01	0,02	41,42	99,67	58
407/16 - 58	98	30,35	20,81	2,06	0,59	0,18	< 0,01	0,22	0,01	0,03	0,01	0,01	45,42	99,69	62
407/16 - 59	99	30,98	21,46	0,74	0,18	0,09	< 0,01	0,09	0,01	0,01	0,01	0,01	46,06	99,63	54
407/16 - 60	101	29,6	20,92	4,03	0,07	0,06	< 0,01	0,03	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	44,78	99,51	45
407/16 - 61	103 A	30,3	21,56	1,82	0,13	0,08	< 0,01	0,06	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	45,84	99,8	36
407/16 - 62	103 B	29,82	20,8	4,41	0,1	0,05	< 0,01	0,04	0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	44,29	99,55	53
407/16 - 63	105	29,77	21,13	3,92	0,06	0,06	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	44,99	99,95	43
407/16 - 64	106	28,28	20,01	8,34	0,08	0,1	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	42,66	99,53	39
407/16 - 65	107	28,32	20,2	8,33	0,05	0,11	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	42,82	99,87	34
407/16 - 66	-----														
407/16 - 67	-----														

Cod Lamir	Amostra (pérola)	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.F.	Soma	Sr (ppm)
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
407/16 - 68	109	27,59	19,55	10,51	0,1	0,16	< 0,01	0,03	< 0,01	< 0,01	0,02	0,01	41,99	99,97	40
407/16 - 69	110	29,85	21,26	3,29	0,18	0,13	< 0,01	0,08	< 0,01	0,01	0,01	0,01	45,1	99,92	38
407/16 - 70	111	30,55	21,51	1,23	0,25	0,15	< 0,01	0,13	0,01	0,01	0,01	0,01	45,93	99,8	45
407/16 - 71	112	30,04	21,37	2,19	0,28	0,2	< 0,01	0,21	0,01	0,01	0,01	0,01	45,81	100,16	43
407/16 - 72	113	30,38	21,63	0,9	0,15	0,2	< 0,01	0,11	0,01	0,01	0,01	0,01	46,48	99,88	45
407/16 - 73	114	30,62	21,83	0,55	0,15	0,18	< 0,01	0,11	< 0,01	0,01	0,01	0,01	46,7	100,19	38
407/16 - 74	115	30,38	21,63	1,32	0,13	0,13	< 0,01	0,09	0,01	0,01	0,01	0,01	46,39	100,1	44
407/16 - 75	116	30,11	21,3	2,85	0,18	0,1	< 0,01	0,12	0,01	0,01	0,01	0,01	45,65	100,34	47
407/16 - 76	117 A	30,52	21,62	1,21	0,16	0,12	< 0,01	0,1	0,01	0,01	0,01	0,01	46,43	100,19	44
407/16 - 77	117 B	30,59	21,69	0,9	0,17	0,15	< 0,01	0,11	0,01	0,01	0,01	0,01	46,58	100,23	44
407/16 - 78	119	30,65	21,71	0,48	0,13	0,15	< 0,01	0,09	0,01	0,01	0,01	0,01	46,78	100,01	51
407/16 - 79	120	30,11	21,55	2,32	0,19	0,09	< 0,01	0,13	0,01	0,01	0,01	0,01	46,02	100,44	43
407/16 - 80	122	30,33	21,6	1,71	0,13	0,11	< 0,01	0,07	0,01	0,01	0,01	0,02	46,25	100,23	44
407/16 - 81	123 A	30,29	21,62	1,38	0,1	0,11	< 0,01	0,06	0,01	0,01	0,01	0,01	46	99,59	45
407/16 - 82	123 B	30,35	21,67	1,39	0,09	0,12	< 0,01	0,04	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	46,03	99,72	41
407/16 - 83	125	30,29	21,62	1,84	0,09	0,1	< 0,01	0,04	0,01	< 0,01	0,01	0,01	45,82	99,82	45
407/16 - 84	126	30,38	21,63	1,36	0,13	0,1	< 0,01	0,08	< 0,01	0,01	0,01	0,02	45,95	99,68	35
407/16 - 85	130	30,41	21,54	1,71	0,08	0,13	< 0,01	0,05	0,01	< 0,01	0,01	0,01	45,91	99,86	46

Cod Lamir	Amostra (pérola)	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.F.	Soma	Sr
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)
407/16 - 86	138	30,59	21,72	1,22	0,07	0,17	< 0,01	0,03	< 0,01	< 0,01	0,01	0,03	46,32	100,16	25
407/16 - 87	146	30,36	21,46	1,7	0,08	0,12	< 0,01	0,05	0,01	< 0,01	0,01	0,01	46,45	100,25	48

Cod Lamir	AMOSTRA (pastilha)	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Sr	Ba	S	Cl	P.F.
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)
407/16 -4	LM	29,78	19,84	2,92	0,63	1,58	< 0,01	0,36	0,03	0,02	0,08	134	41	54	3	44,74
407/16 -5	LE 104A	31,16	21,56	2,19	0,18	0,08	< 0,01	0,09	0,01	0,01	0,01	81	19	53	11	44,69
407/16 -6	LL121C	31,58	21,49	1,8	0,14	0,1	< 0,01	0,09	0,01	0,01	0,01	78	< 15	56	9	44,77
407/16 -7	LE 141	31,05	21,93	0,63	0,14	0,13	< 0,01	0,07	0,01	0,01	0,02	59	< 15	47	29	46,01

ANEXO IV – TABELA DE ANÁLISES DE DRX E FRX COM FÁCIES ASSOCIADAS

Amostra	Metragem	Fácies	Mineralogia (%)			Sr (ppm)	Ca/Mg	Mn/Sr	Fe/Sr	Ca/Sr
			D	Q	O					
407/16 -4	LLM	Maciço recristalizado	97	3	0	134	1,501008065	#VALUE!	#VALUE!	3092
407/16 -15	3	Venulado	100	0	0	46	1,415977961	2	18	3084
407/16 -16	7	Venulado	100	0	0	61	1,416628388	1	11	3084
407/16 -17	09 1	Venulado - claro	98	2	0	43	1,411410019	2	39	3043
407/16 -18	09 2	Venulado - escuro	100	0	0	57	1,421028466	2	17	3095
407/16 -19	12	Venulado	100	0	0	52	1,420740064	1	9	3110
407/16 -20	14 A	Brecha	100	0	0	50	1,418423465	2	15	3095
407/16 -21	14B	Brecha - Matriz	100	0	0	48	1,415909091	1	8	3115
407/16 -14	14 C	Brecha	100			47	1,412517131	2	15	3092
407/16 -22	17A	Venulado	100	0	0	36	1,426222019	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -23	17 B1	Venulado - venula	99	1	0	45	1,421686747	2	66	3068
407/16 -24	17 C	Venulado	100	0	0	38	1,423892989	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -25	22	Venulado	100	0	0	40	1,416590702	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -50	26	Venulado	100	0	0	34	1,414279218	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -26	32	Brecha	100	0	0	47	1,411710466	1	29	3062
407/16 -51	33	Trombolito	100	0	0	60	1,41388762	1	6	3095
407/16 -52	34	Trombolito	100	0	0	36	1,407003183	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -27	39	Trombolito	84	16	0	43	1,415122684	1	17	2826
407/16 -28	42	Trombolito	94	6	0	51	1,416706217	1	13	2985

Amostra	Metragem	Fácies	Mineralogia (%)			Sr (ppm)	Ca/Mg	Mn/Sr	Fe/Sr	Ca/Sr
			D	Q	O					
407/16 -53	46	Laminado plano paralelo	99	1	0	71	1,457049486	2	28	3121
407/16 -54	49	Grumoso	97	0	Zr 3	67	1,439703154	1	11	3104
407/16 -29	52	Laminado plano paralelo	99	1	0	48	1,424171722	2	50	3052
407/16 -30	55	Grumoso recristalizado	100	0	0	55	1,416334661	2	48	2844
407/16 -31	59B	Maciço recristalizado claro	0	0	C 100	181	120,0869565	#VALUE!	2	2762
407/16 -32	59C	Grumoso recristalizado	92	8	0	61	1,451073986	1	25	3040
407/16 -33	64	Grumoso recristalizado	97	3	0	68	1,436295252	2	18	3055
407/16 -34	70	Trombolito	66	34	0	46	1,420231214	1	19	2457
407/16 -35	75	Trombolito	96	4	0	35	1,421475875	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -36	78	Grumoso	98	2	0	46	1,419684308	1	22	3058
407/16 -37	83	Laminado descontínuo	89	11	0	43	1,425275827	1	12	2842
407/16 -38	85	Laminado descontínuo	96	4	0	41	1,424429658	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!

Amostra	Metragem	Fácies	Mineralogia (%)			Sr (ppm)	Ca/Mg	Mn/Sr	Fe/Sr	Ca/Sr
			D	Q	O					
407/16 -39	88	Laminado descontínuo	91	9	0	44	1,421000495	1	11	2869
407/16 -40	90A	Laminado descontínuo	79	21	0	46	1,418367347	1	9	2641
407/16 -55	96	Laminado plano paralelo	97	3	0	56	1,427102804	#VALUE!	6	3054
407/16 -56	97 A	Laminado crenulado	98	2	Mus TR	69	1,476403378	1	17	2972
407/16 -57	97 B	Laminado crenulado	80	20	II TR	58	1,4527496	1	15	2721
407/16 -58	98	Laminado crenulado	98	2	II TR	62	1,458433445	1	18	3035
407/16 -59	99	FPC ?	100	0	II TR	54	1,44361603	1	9	3098
407/16 -41	100	Laminado crenulado	96	4	0	68	1,444655582	#VALUE!	14	3041
407/16 -60	101	Laminado descontínuo	90	10	0	45	1,414913958	#VALUE!	6	2960
407/16 -61	103 A	Laminado descontínuo	97	3	II TR	36	1,405380334	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -62	103 B	FPC	92	8	0	53	1,433653846	#VALUE!	5	2982
407/16 -42	104 A'	Estromatólito colunar A	94	6	0	54	1,423131842	1	10	2990

Amostra	Metragem	Fácies	Mineralogia (%)			Sr (ppm)	Ca/Mg	Mn/Sr	Fe/Sr	Ca/Sr
			D	Q	O					
407/16 -5	LL 104 A	Estromatólito colunar V	92	8	0	81	1,445269017	#VALUE!	#VALUE!	
407/16 -43	104 B	Estromatólito colunar A	90	10	0	46	1,423414634	1	8	2918
407/16 -63	105	Laminado descontínuo	95	5	0	43	1,408897302	#VALUE!	6	2977
407/16 -44	108 A1	Estromatólito pseudo colunar escuro	94	6	0	27	1,405628336	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -48	108 B	Estromatólito pseudo colunar	94	6	0	45	1,409370563	1	13	2978
407/16 -49	108 A2	Estromatólito pseudo colunar claro	92	8	0	31	1,411820782	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -45	127 1	Delicated branching estromatolite	99	1	0	36	1,409195402	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -46	127 2	Delicated branching estromatolite - matriz	98	2	0	38	1,409028098	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!

Amostra	Metragem	Fácies	Mineralogia (%)			Sr (ppm)	Ca/Mg	Mn/Sr	Fe/Sr	Ca/Sr
			D	Q	O					
407/16 -47	128	Delicated branching estromatolite	97	3	0	36	1,413907285	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -64	106	Estromatólito pseudo colunar	86	14	0	39	1,413293353	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -65	107	Estromatólito pseudo colunar	91	9	0	34	1,401980198	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -66	-----						#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
407/16 -67	-----						#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
407/16 -68	109	Estromatólito pseudo colunar	85	15	0	40	1,411253197	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -69	110	Estromatólito pseudo colunar	96	4	0	38	1,404045155	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -70	111	Estromatólito colunar	100	0	0	45	1,420269642	1	15	3055
407/16 -71	112	Estromatólito colunar	97	3	0	43	1,405708938	1	20	3004
407/16 -72	113	Estromatólito colunar	100	0	0	45	1,404530744	1	20	3038
407/16 -73	114	Estromatólito colunar V	100	0	0	38	1,402656894	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!

Amostra	Metragem	Fácies	Mineralogia (%)			Sr (ppm)	Ca/Mg	Mn/Sr	Fe/Sr	Ca/Sr
			D	Q	O					
407/16 -74	115	Estromatólito bifurcado	98	2	0	44	1,404530744	1	13	3038
407/16 -75	116	Estromatólito colunar V	86	14	0	47	1,413615023	1	10	3011
407/16 -76	117 A	Estromatólito bifurcado	100	0	II TR	44	1,411655874	1	12	3052
407/16 -77	117 B	Estromatólito bifurcado	99	1	0	44	1,41032734	1	15	3059
407/16 -78	119	Estromatólito bifurcado	100	0	0	51	1,411791801	1	15	3065
407/16 -79	120	Estromatólito colunar A	97	3	0	43	1,397215777	1	9	3011
407/16 -7	LL 121C	Estromatólito colunar	100	0	0	59	1,415868673	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -80	122	Estromatólito colunar A - branco	98	2	0	44	1,404166667	1	11	3033
407/16 -81	123 A	Estromatólito colunar	97	3	0	45	1,401017576	1	11	3029
407/16 -82	123 B	Estromatólito colunar - claro	97	3	0	41	1,400553761			

Amostra	Metragem	Fácies	Mineralogia (%)			Sr (ppm)	Ca/Mg	Mn/Sr	Fe/Sr	Ca/Sr
			D	Q	O					
407/16 -8	124 A	Estromatólito colunar	98	2	0	43	1,462763466			
407/16 -9	124 B	Estromatólito colunar	97	3	0	47	1,408086507	1	11	2995
407/16 -10	124 C	Estromatólito colunar	98	2	0	44	1,416512915			
407/16 -11	124 D	Estromatólito colunar	92	8	0	39	1,405536668			
407/16 -12	124 E	Estromatólito colunar	95	5	0	43	1,419131238			
407/16 -13	124 F	Estromatólito colunar	94	6	0	42	1,370387244			
407/16 -83	125	Estromatólito colunar	97	3	0	45	1,401017576	1	10	3029
407/16 -84	126	Delicated branching estromatolite - matriz	93	7	0	35	1,404530744	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -85	130	Delicated branching estromatolite	98	2	II TR	46	1,411792015	1	13	3041
407/16 -86	138	Estromatólito divergente	100	0	Graf TR	25	1,408379374	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!
407/16 -6	LL 141	Estromatólito divergente	98	2	0	78	1,469520707	#VALUE!	#VALUE!	#VALUE!

Amostra	Metragem	Fácies	Mineralogia (%)			Sr (ppm)	Ca/Mg	Mn/Sr	Fe/Sr	Ca/Sr
			D	Q	O					
407/16 -87	146	Estromatólito divergente	100	0	II TR	48	1,41472507	1	12	3036

ANEXO V – TABELA DE ANÁLISES DE ISÓTOPOS COM FÁCIES ASSOCIADAS

Lamir cod.	Amostra	Amostra	fácies	C	dC	O	dO
407/16 -15	AM 15	3	Venulado	-1,199690644	0,045412186	-6,44731245	0,065736849
407/16 -16	AM 16	7	Venulado	-1,339875302	0,054024789	-2,63726918	0,069910737
407/16 -17	AM 17	09 1	Venulado - claro	0,012471322	0,046611992	-8,09800607	0,037917454
407/16 -18	AM 18	09 2	Venulado - escuro	-1,284701438	0,027329471	-3,669627165	0,077869478
407/16 -19	AM 19	12	Venulado	-1,7559067	0,018856181	-4,262244585	0,076894228
407/16 -20	AM 20	14 A	Brecha	-1,105484206	0,05359405	-5,374901175	0,060884682
407/16 -21	AM 21	14B	Brecha - Matriz	-1,162972963	0,030434082	-3,028691027	0,057486327
407/16 -14	AM 14	14 C	Brecha	-1,143147216	0,085226756	-5,79131012	0,073775636
407/16 -22	AM 22	17A	Venulado	-1,057158162	0,045971126	-6,60275242	0,040102092
407/16 -23	AM 23	17 B1	Venulado - venula	0,255978123	0,037253039	-8,162296519	0,075472512
407/16 -24	AM 24	17 C	Venulado	0,122232094	0,027371721	-6,686698305	0,062972745
407/16 -25	AM 25	22	Venulado	-0,153307964	0,021464182	-6,849089236	0,061337319
407/16 -50	AM 50	26	Venulado	-0,0064356	0,027576157	-6,520537809	0,050702728
407/16 -26	AM 26	32	Brecha	0,096055764	0,081743773	-6,814041597	0,066566675
407/16 -51	AM 51	33	Trombolito	0,39858888	0,054516053	-2,337742037	0,090252793
407/16 -52	AM 52	34	Trombolito	0,706460845	0,02554408	-4,790836982	0,07772001
407/16 -27	AM 27	39	Trombolito	-0,473549758	0,015526322	-5,822635363	0,048064887
407/16 -28	AM 28	42	Trombolito	0,099185088	0,053034999	-4,523413842	0,07542627
407/16 -53	AM 53	46	Laminado plano paralelo	0,108916614	0,046618427	-4,44981626	0,066932802
407/16 -54	AM 54	49	Grumoso	-0,284938658	0,016618597	-4,925066356	0,087592745
407/16 -29	407-16 29	52	Laminado plano paralelo	-0,542658031	0,035597909	-6,710346435	0,056469166
407/16 -30	AM 30	55	Grumoso recristalizado	-0,876581898	0,033168928	-4,3223703	0,06963875
407/16 -31	AM 31	59A	Maciço recristalizado claro	-2,16300234	0,046075421	-14,01706755	0,063937904
407/16 -32	AM 32	59C	Grumoso recristalizado	-1,054624405	0,026005341	-5,506244497	0,072448372
407/16 -33	AM 33	64	Grumoso recristalizado	-1,433922392	0,05025977	-4,111717524	0,113408994
407/16 -34	AM 34	70	Trombolito	-0,401831704	0,067665517	-5,980555044	0,056356406

Lamir cod.	Amostra	Amostra	fácies	C	dC	O	dO
407/16 -35	AM 35	75	Trombolito	-1,159212172	0,023473153	-6,35360691	0,067123849
407/16 -36	AM 36	78	Grumoso	-0,649876664	0,018541545	-6,041712945	0,038698981
407/16 -37	AM 37	83	Laminado descontinuo	-0,01899398	0,022535158	-5,050327878	0,044885162
407/16 -38	AM 38	85	Laminado descontinuo	-0,295851136	0,035885002	-3,739279062	0,097372195
407/16 -39	AM 39	88	Laminado descontinuo	1,000215092	0,028992145	-4,53690873	0,054754503
407/16 -40	AM 40	90A	Laminado descontinuo	-0,501371464	0,068462155	-4,887878052	0,055768968
407/16 -55	AM 55	96	Laminado plano paralelo	-0,844758008	0,023732069	-3,842925554	0,036570176
407/16 -56	AM 56	97 A	Laminado crenulado	0,327465016	0,034412692	-4,030628158	0,01812181
407/16 -57	AM 57	97 B	Laminado crenulado	-0,114246464	0,022344773	-4,17741078	0,063780875
407/16 -58	AM 58	98	Laminado crenulado	1,291012384	0,027983328	-3,310965788	0,046417908
407/16 -59	AM 59	99	FPC ?	-0,849382192	0,010250203	-4,516828168	0,060427735
407/16 -41	AM 41	100	Laminado crenulado	-0,418014824	0,032805995	-3,424360962	0,075397907
407/16 -60	AM 60	101	Laminado descontinuo	-0,972820096	0,051858354	-4,993978182	0,023179493
407/16 -61	AM 61	103 A	Laminado descontinuo	-1,888625448	0,046777131	-7,322345516	0,061795721
407/16 -62	AM 62	103 B	FPC	-1,53799556	0,023391594	-4,384657256	0,060890065
407/16 -5		LL 104 A	Estromatólito colunar V	-1,357	0,028347056	-7,421	0,10939937
407/16 -42	AM 42	104 A	Estromatólito colunar A	-0,402557368	0,050875556	-3,938609094	0,087576253
407/16 -43	AM 43	104 B	Estromatólito colunar A	-1,274240488	0,041194525	-5,003851909	0,033140945
407/16 -63	AM 63	105	Laminado descontinuo	-1,366006904	0,024253522	-3,552515831	0,065146757
407/16 -64	AM 64	106	Estromatólito pseudo colunar	-1,328917704	0,024876584	-5,84499276	0,031605204
407/16 -65	AM 65	107	Estromatólito pseudo colunar	-1,1744359	0,036108632	-6,202607292	0,043263534
407/16 -44	AM 44	108 A1	Estromatólito pseudo colunar escur	-1,31642644	0,050488723	-5,9255553152	0,047890616
407/16 -48	AM 48	108 B	Estromatólito pseudo colunar	-1,108772089	0,038495166	-6,79317746	0,070573838

Lamir cod.	Amostra	Amostra	fácies	C	dC	O	dO
407/16 -49	AM 49	108 A2	Estromatólito pseudo colunar claro	-0,907653095	0,026479552	-5,213772567	0,095020524
407/16 -68	AM 68	109	Estromatólito pseudo colunar	-0,897578744	0,024022212	-6,258938226	0,055700489
407/16 -69	AM 69	110	Estromatólito pseudo colunar	-1,5745467	0,009732534	-7,071391824	0,049239099
407/16 -70	AM 70	111	Estromatólito colunar	-1,324331068	0,05734777	-7,19397039	0,030959651
407/16 -71	AM 71	112	Estromatólito colunar	-1,06155372	0,072763315	-8,167923353	0,042648564
407/16 -72	407-16 72	113	Estromatólito colunar	-1,288449535	0,037774918	-8,12428021	0,079124656
407/16 -73	AM 73	114	Estromatólito colunar V	-1,256924224	0,024238629	-8,134739487	0,060081519
407/16 -74	AM 74	115	Estromatólito bifurcado	-0,806603528	0,023783514	-7,901739888	0,045482109
407/16 -75	AM 75	116	Estromatólito colunar V	-1,206442912	0,018111997	-7,082424129	0,05756822
407/16 -76	AM 76	117 A	Estromatólito bifurcado	-1,0434548	0,031315598	-7,385150563	0,061917598
407/16 -77	AM 77	117 B	Estromatólito bifurcado	-1,10900224	0,0233309512	-7,70039729	0,053866089
407/16 -78	AM 78	119	Estromatólito bifurcado	-0,91187076	0,018816364	-7,577433762	0,067403923
407/16 -79	AM 79	120	Estromatólito colunar A	-0,953840688	0,032356349	-7,050665337	0,072094151
407/16 -7		LL 121C	Estromatólito colunar	-1,3159	0,091772	-6,4804	0,132002694
407/16 -80	AM 80	122	Estromatólito colunar A - branco	-1,109589232	0,061801115	-7,040282655	0,031337766
407/16 -81	AM 81	123 A	Estromatólito colunar	-1,258978696	0,041395249	-6,950401202	0,095967356
407/16 -82	AM 82	123 B	Estromatólito colunar - claro	-1,188539656	0,02909009	-7,519616474	0,04648584
407/16 -83	AM 83	125	Estromatólito colunar	-0,910207616	0,022389482	-6,246312855	0,064312173
407/16 -84	AM 84	126	Delicated branching estromatolite - matriz	-0,554392632	0,017816659	-5,493975574	0,0496663758
407/16 -45	AM 45	127 1	Delicated branching estromatolite	-0,470550608	0,036436246	-6,521148555	0,07129633

Lamir cod.	Amostra	Amostra	fácies	C	dC	O	dO
407/16 -46	AM 46	127 2	Delicated branching estromatolite - matriz	-0,551457672	0,036449204	-6,879758248	0,051492826
407/16 -47	AM 47	128	Delicated branching estromatolite	-0,92752388	0,019962465	-6,071537708	0,065738201
407/16 -85	AM 85	130	Delicated branching estromatolite	-1,283534528	0,022455883	-6,40561577	0,046721397
407/16 -86	AM 86	138	Estromatólito divergente	-1,209573536	0,02269508	-6,743154726	0,050704372
407/16 -6		LL 141	Estromatólito divergente	-1,357	0,028347056	-7,421	0,10939937
407/16 -87	AM 87	146	Estromatólito divergente	-1,237874038	0,042788368	-8,209550331	0,05091398
	124	124-1	Estromatólito colunar	-0,346814155	0,032021694	-7,657641788	0,050517764
		AM 124-2	Estromatólito colunar	-0,065819624	0,048025572	-7,203351837	0,040936401
		AM 124-3	Estromatólito colunar	-0,414688536	0,045748224	-7,132912465	0,031858193
		AM 124-4	Estromatólito colunar	-0,468887464	0,02310868	-6,418339645	0,073707003
		124-5	Estromatólito colunar	-0,926632786	0,013969809	-7,377493053	0,066366742
		124-6	Estromatólito colunar	-0,742797379	0,034917204	-7,042557375	0,052462156
		AM 124-7	Estromatólito colunar	-1,0556838	0,09017175	-7,452943369	0,05823983
		124-8	Estromatólito colunar	-0,714192082	0,02023089	-6,841740962	0,046890416
		124-9	Estromatólito colunar	-0,731374786	0,021848977	-6,646206466	0,053778972
		AM 124-10	Estromatólito colunar	-0,758078856	0,05573758	-6,926683899	0,044952938
		AM 124-11	Estromatólito colunar	-0,826952584	0,040102785	-6,436967398	0,045124027
		AM 124-12	Estromatólito colunar	-0,823724128	0,035966651	-6,720964288	0,021611725
		AM 124-13	Estromatólito colunar	-1,410422632	0,046421858	-7,124056648	0,094270061
		AM 124-14	Estromatólito colunar	-0,782047696	0,023375201	-6,56339182	0,041346772
		AM 124-15	Estromatólito colunar	-1,425782256	0,025986321	-6,766770238	0,067520861
		AM 124-16	Estromatólito colunar	-1,143341272	0,022163283	-6,661212971	0,055044326
		124-17	Estromatólito colunar	-1,286883796	0,043592048	-6,978760103	0,070587141
		124-18	Estromatólito colunar	-0,796102813	0,043926833	-6,545850043	0,099058288

Lamir cod.	Amostra	Amostra	fácies	C	dC	O	dO
124		124-19	Estromatólito colunar	-1,068234742	0,023294253	-6,71421164	0,045546557
		124-20	Estromatólito colunar	-1,22108185	0,090136933	-6,69198308	0,069491806
		124-21	Estromatólito colunar	-1,554289627	0,08519657	-6,903466894	0,062324955
		124-22	Estromatólito colunar	-0,856777939	0,026871918	-7,349254375	0,081272177
		124-23	Estromatólito colunar	-1,105504855	0,042547359	-6,74826723	0,106316927
		124-24	Estromatólito colunar	-0,977692753	0,072476893	-6,841015993	0,051868316
		124-25	Estromatólito colunar	-1,409115304	0,099335794	-7,138978252	0,042311543
		124-26	Estromatólito colunar	-0,951528181	0,027818659	-6,387185399	0,060301189
		124-27	Estromatólito colunar	-1,330231072	0,022743986	-6,324838065	0,058892086
		124-28	Estromatólito colunar	-0,978473785	0,055118559	-6,732477777	0,059539809
		124-29	Estromatólito colunar	-1,056674614	0,069860496	-6,931844252	0,057242564
		124-30	Estromatólito colunar	-0,535165084	0,032291038	-6,44740803	0,06827526
		124-31	Estromatólito colunar	-1,051500277	0,039699006	-6,558070949	0,053089128
		124-32	Estromatólito colunar	-0,917943805	0,027023652	-6,479256462	0,043686255
		124-33	Estromatólito colunar	-1,32163972	0,011556624	-6,532386333	0,069949903
		124-34	Estromatólito colunar	-1,214052562	0,028401095	-7,106561781	0,059025512
		124-35	Estromatólito colunar	-1,261695514	0,063286298	-7,230842181	0,037076647
		124-36	Estromatólito colunar	-0,956409631	0,027379839	-6,534146972	0,068532555
		124-37	Estromatólito colunar	-0,766673093	0,038171033	-6,88772471	0,049048445
		124-38	Estromatólito colunar	-0,847846183	0,040461367	-6,759198063	0,068849998
		124-39	Estromatólito colunar	-0,724638385	0,038782155	-7,100762029	0,05849226
97A		124-40	Estromatólito colunar	0,330438218	0,053830599	-6,926769469	0,035677724
		1	Laminado crenulado	0,358869088	0,025259542	-4,008539511	0,058146272
		2	Laminado crenulado	1,28785919	0,032547401	-3,06859207	0,064909852
		3	Laminado crenulado	1,315026683	0,020418129	-3,543442713	0,048727017
		4	Laminado crenulado	-0,788390122	0,053266208	-3,537435827	0,078223966

Lamir cod.	Amostra	Amostra	fácies	C	dC	O	dO
97A							
	5		Laminado crenulado	-0,625027336	0,045553509	-3,768719915	0,033945217
	6		Laminado crenulado	-0,296409648	0,063143927	-4,235533441	0,06629974
	7		Laminado crenulado	1,431401304	0,035659034	-3,294984601	0,074327279
	8		Laminado crenulado	0,757338824	0,050201926	-3,379471131	0,032129772
	9		Laminado crenulado	0,505519256	0,019079075	-4,426595148	0,04400707

ANEXO VI – TABELA DE ANÁLISES DE ISÓTOPOS AGLUTINADOS

Sample ID	d13C (vpdb)	d13C_stddev	d18O_gas (vsmow)	d18O_mineral (vpdb)	d18O_stddev	d47	d47_stddev	D47 (v. Oz)	D47_stddev	D47_sterr	d48	d48_stddev	D48	D48_stddev
59 Capiiru	-2,073	0,003	24,813	-14,018	0,005	0,859	0,040	-0,485	0,038	0,013	-1,260	0,862	-0,962	0,854
59 Capiiru (D)	-2,054	0,001	24,813	-14,019	0,006	0,858	0,039	-0,503	0,041	0,015	-1,144	0,867	-0,844	0,858
97A Capiiru	0,208	0,003	35,863	-4,383	0,006	14,202	0,031	-0,363	0,029	0,010	41,174	0,637	19,396	0,619
124 Capiiru	-0,879	0,002	32,814	-7,313	0,005	9,993	0,020	-0,470	0,023	0,008	29,708	0,680	14,130	0,665
46 Capiiru	-0,160	0,003	35,396	-4,831	0,007	13,345	0,023	-0,394	0,020	0,007	39,174	0,343	18,356	0,334
130 Capiiru	-1,105	0,003	33,171	-6,970	0,008	10,140	0,031	-0,459	0,028	0,010	31,443	0,453	15,138	0,443
97A-Capiiru (D)	0,151	0,003	35,845	-4,400	0,004	14,124	0,040	-0,367	0,038	0,013	40,508	0,376	18,779	0,362
Capiiru 46	-0,219	0,021	35,425	-3,809	0,038	13,190	0,066	-0,458	0,021	0,007	26,055	0,466	5,602	0,390
Capiiru 124	-0,964	0,027	32,907	-6,231	0,051	9,895	0,088	-0,517	0,046	0,016	19,515	0,528	4,067	0,426

Sample ID	hg_slope	hg_intercept	D47_CRF	D47_ARF	D47_ARF std error	mineral	rxnTemp	D47_ARF F_acid	T(C) B et al.	D47_ARF _stdCorr	D47ARF stdCorr- acid dig	D48_e xcess	d13C_ brand	d18O _bran _d
59 Capiru	0,016	-0,862	0,437	0,406	0,015	calcite	90,000	0,498	115,220	0,481	0,389	FALSE	-2,073	24,81 3
59 Capiru (D)	0,016	-0,862	0,419	0,387	0,016	calcite	90,000	0,479	129,360	0,462	0,370	FALSE	-2,054	24,81 3
97A Capiru	0,016	-0,862	0,348	0,310	0,011	dolomite	90,000	0,402	206,070	0,385	0,293	FALSE	0,208	35,86 3
124 Capiru	0,016	-0,862	0,309	0,269	0,009	dolomite	90,000	0,361	270,950	0,344	0,252	FALSE	-0,879	32,81 4
46 Capiru	0,016	-0,862	0,331	0,292	0,008	dolomite	90,000	0,384	231,010	0,367	0,275	FALSE	-0,160	35,39 6
130 Capiru	0,016	-0,862	0,318	0,278	0,011	dolomite	90,000	0,370	253,610	0,353	0,261	FALSE	-1,105	33,17 1
97A-Capiru (D)	0,016	-0,862	0,346	0,308	0,014	dolomite	90,000	0,400	208,800	0,383	0,291	FALSE	0,151	35,84 5
Capiru 46	0,011	-0,836	0,311	0,273	0,009	dolomite	90,000	0,365	263,270	0,369	0,277	FALSE	-0,219	35,42 5
Capiru 124	0,011	-0,836	0,290	0,251	0,018	dolomite	90,000	0,343	307,580	0,347	0,255	FALSE	-0,964	32,90 7

ANEXO VII – TABELA DE ANÁLISES DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DA ÁGUA DE FORMAÇÃO

Sample	$\delta^{18}\text{O}_{\text{gas}}$ (SMOW)	$\text{R}^{18}_{\text{CO}_2}$	$\text{R}^{18}_{\text{carb}}$ (calc)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mineral}}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mineral}}$ (SMOW)	$\text{R}^{18}_{\text{CO}_2}$	T	T	$1000 \ln \alpha$	$\ln \alpha$	$\alpha_{\text{dolomite-water}}$	$\text{R}^{18}_{\text{carb}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{water-dol}}$ (SMOW)
ID							°C	K	dol	dol	dol		
59 Capiru	24,813	0,002	-14,018	-14,018	16,459	0,002	115,220	388,370	17,678	0,018	1,018	0,002	0,784
59 Capiru (D)	24,813	0,002	-14,018	-14,019	16,458	0,002	129,360	402,510	16,241	0,016	1,016	0,002	2,058
97A Capiru	35,863	0,002	-4,476	-4,383	26,296	0,002	206,070	479,220	10,533	0,011	1,011	0,002	15,543
124 Capiru	32,814	0,002	-7,407	-7,313	23,275	0,002	270,950	544,100	7,467	0,007	1,007	0,002	15,663
46 Capiru	35,396	0,002	-4,925	-4,831	25,833	0,002	231,010	504,160	9,214	0,009	1,009	0,002	16,425
130 Capiru	33,171	0,002	-7,063	-6,970	23,628	0,002	253,610	526,760	8,176	0,008	1,008	0,002	15,293
97A-Capiru (D)	35,845	0,002	-4,493	-4,400	26,278	0,002	208,800	481,950	10,378	0,010	1,010	0,002	15,682
Capiru 46	35,425	0,002	-4,897	-3,809	25,862	0,002	263,270	536,420	7,772	0,008	1,008	0,002	17,919
Capiru 124	32,907	0,002	-7,317	-6,231	23,367	0,002	307,580	580,730	6,171	0,006	1,006	0,002	17,071

alfa composto	$X_{cc} \cdot \alpha_{cc} + X_{dol} \cdot \alpha_{dol}$	Sample	$\delta^{18}O_{mineral}$ (SMOW)	$R^{18}CO_2$	T °C	T K	$1000 \ln \alpha$ cal	$\ln \alpha$ cal	$\alpha_{calcita-water}$ cal	R^{18}_{carb}	$\delta^{18}O_{water-cal}$ (SMOW)	
1,016		59 Capiru	16,459	0,002	115,220	388,370	15,541	0,016	1,016	0,002	0,784	
1,014		59 Capiru (D)	16,458	0,002	129,360	402,510	14,269	0,014	1,014	0,002	2,058	
1,011		97A Capiru	26,296	0,002	206,070	479,220	9,215	0,009	1,009	0,002	15,543	
1,007		124 Capiru	23,275	0,002	270,950	544,100	6,500	0,007	1,007	0,002	15,663	
1,009		46 Capiru	25,833	0,002	231,010	504,160	8,047	0,008	1,008	0,002	16,425	
1,008		130 Capiru	23,628	0,002	253,610	526,760	7,129	0,007	1,007	0,002	15,293	
1,010		97A- Capiru (D)	26,278	0,002	208,800	481,950	9,079	0,009	1,009	0,002	15,682	
1,008		Capiru 46	25,862	0,002	263,270	536,420	6,771	0,007	1,007	0,002	17,919	
1,006		Capiru 124	23,367	0,002	307,580	580,730	5,353	0,005	1,005	0,002	17,071	